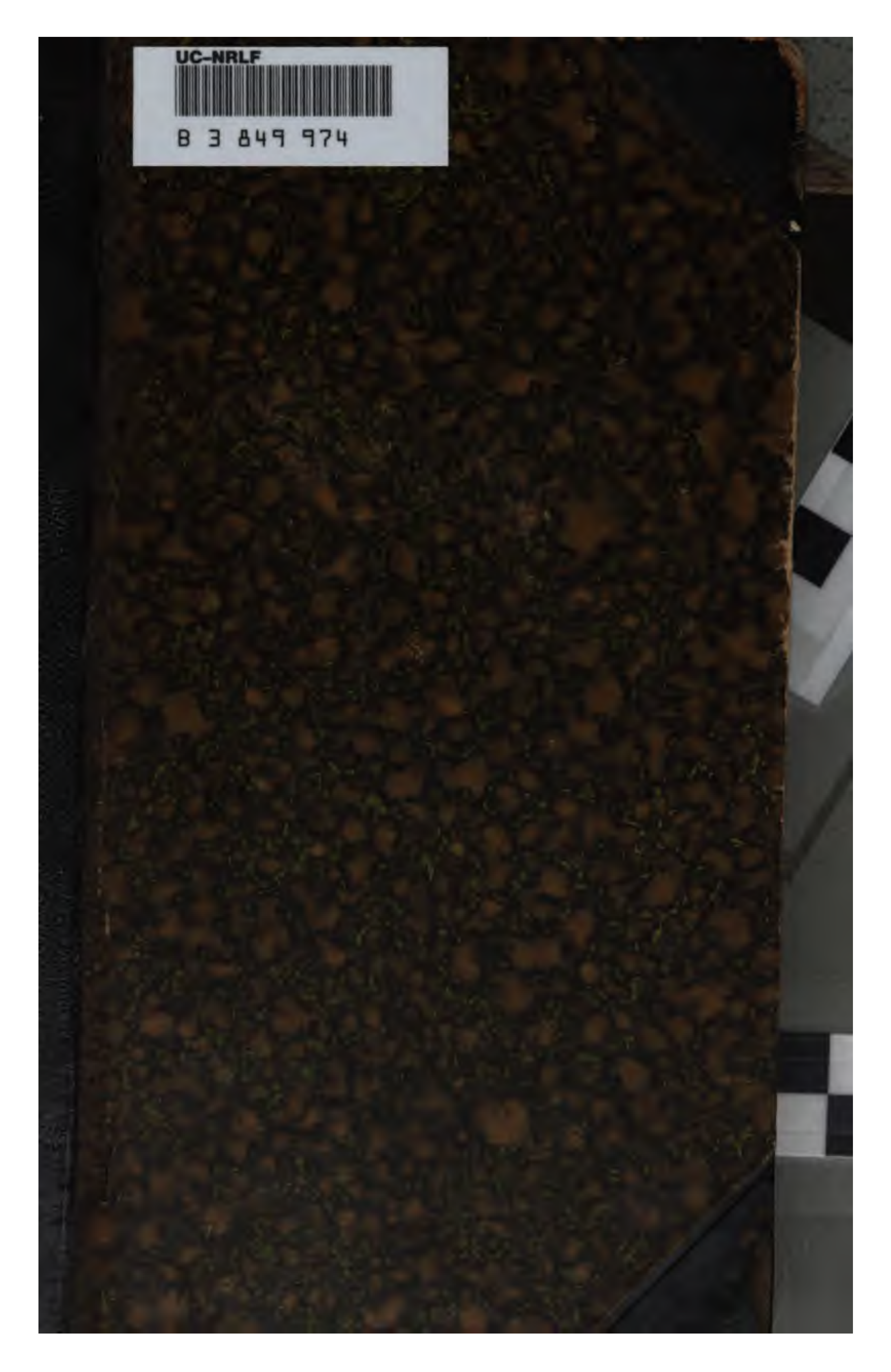

UC-NRLF
B 3 849 974

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, CH. FRIEDEL, E. KOPP,
FÉLIX LE BLANC & AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

DE CLERMONT, DEHÉRAIN, A. GIRARD, A. RICHE
THOYOT, A. VÉE & E. WILLM

ANNÉE 1866

1er SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. — TOME V

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET Cie

à Paris 77, boulevard Saint-Germain

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1866

HUITIÈME ANNÉE

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS (1)

(1866)

Siége : Rue de Grenelle-Saint-Germain, 84

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS

MM. ARMAND.
BERTHELOT.
CAVENTOU (Eugène).
CLOEZ.
DOLLFUSS (Aug.).

MM. DUMAS (J.-B.).
GUIGNET.
GUNDELACH.
MARGUERITTE.
ROUSSILLE.

MM. SALET.
SCHEURER-KESTNER.
THÉNARD (bar. Paul)
TUTSCHEFF.
WURTZ.

MEMBRES RÉSIDANTS

MM. ALFROY DUGUET, 18, boulevard Saint-Michel.
AMAGAT, 6, rue des Fossés-Saint-Victor.
ASSELINE, 18, rue Labruyère.
AUDOUIN (Paul), 14, rue Cuvier.
BALARD (de l'Institut), 72, rue de l'Ouest.
BARRAL, 82, rue Notre-Dame-des-Champs.
BARRESWIL, membre du conseil, 16, rue Saint-Florentin.
BAUDRIMONT (Ernest), hôpital Sainte-Eugénie.

(1) *MM. les Membres sont instamment priés d'indiquer aux Secrétaires ou à l'Agent de la Société les changements survenus dans les adresses.* (Affranchir.)

MM. **Bérard** (Paul), 10, carrefour de l'Odéon.

Bertèche, 132, boulevard Magenta.

Berthelot (M.), président annuel de la Société et souscripteur perpétuel, 57, boulevard Saint-Michel.

Billequin, 57, boulevard du Prince-Eugène.

Boudault, 3, rue Martel.

Boudet (Félix), 21, rue du Cherche-Midi.

Bouilhet, 65, rue de Bondy.

Bouis (Jules), secrétaire de la Société, 57, rue des Martyrs.

Bourgeois, 25, quai Impérial, à Puteaux (Seine).

Bourgoin, hôpital du Midi.

Boussingault (Joseph), 6, rue des Vosges.

Boutmy (Eugène), 24, rue de Condé.

Brassier, au Conservatoire impérial des arts et métiers.

Briois, 4, rue de la Douane.

Brunet, 17, rue Duguay-Trouin.

Buchet, 17, rue de la Roquette.

Buffet, 6, rue Bergère.

Buignet, 36, boulevard Saint-Michel.

Cahours (A.), hôtel des Monnaies.

Campbell-Morfit, 12, avenue de l'Impératrice.

Carlet, membre du conseil de la Société, 49, rue de Paradis-Poissonnière.

Caron, au laboratoire du Comité de l'artillerie, place St-Thomas-d'Aquin.

Caventou (Eugène), trésorier de la Société, souscripteur perpétuel, 58 *bis*, rue Sainte-Anne.

Cazin, 12, rue de la Barouillère.

Champion, 7, rue de Turin.

Charpentier, 15, rue de Larochefoucauld.

Chevalet, 282, rue Saint-Jacques.

Christofle, 56, rue de Bondy.

Clermont (de), 14, rue de l'Université.

Cloez, vice-président de la Société, souscripteur perpétuel, 7, rue Saint-Victor.

Cornu, 43, boulevard Saint-Michel.

Davanne, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs.

Debray, vice-président de la Société, 44, rue l'Ouest.

Decaux, 107, rue Notre-Dame-des-Champs.

Dehérain, vice-secrétaire de la Société, 21, rue de Berlin.

Delvaux, 26, rue Royer-Collard.

Demonchy, 51, boulevard Saint-Michel.

Depouilly (Paul), 15, rue Levert, à Belleville.

Depouilly (Ernest), 15, rue Levert, à Belleville.

Depouilly (Charles), 64, rue du Faubourg-Poissonnière

Descamps, 11, chaussée du Maine.

MM. **Deville** (Henri Sainte-Claire) [de l'Institut], vice-président de la Société, 47, rue de Madame.

Devisme (Paul), 22, rue du Bouloi.

Dollfus (Auguste), souscripteur perpétuel, 43, rue de Fleurus.

Dorvault, 7, rue de Jouy.

Dumas (J.-B.) [de l'Institut], président d'honneur de la Société, souscripteur perpétuel, 69, rue Saint-Dominique-Saint-Germain.

Dumats, 27, rue Lepic, à Montmartre.

Dunod, 49, quai des Grands-Augustins.

Feltz, 24, rue des Fossés-Saint-Victor.

Fernet, 93, rue des Feuillantines.

Fleurieux (de), boulevard des Sablons, à Neuilly.

Fontaine, 24, rue de Sorbonne.

Fordos, membre du conseil de la Société, hôpital de la Charité.

Frémy (Éd.) [de l'Institut], 33, rue Cuvier.

Friedel (Ch.), membre du conseil de la Société, à l'École impér. des mines.

Gal, 5, place de la Sorbonne.

Gautier, 79, boulevard Saint-Michel.

Girard (Aimé), membre du conseil de la Société, à l'École polytechnique.

Girard (Charles), 66, rue des Écoles.

Godin-Duchapt, 96, faubourg Saint-Martin.

Grandeau (Louis), membre du conseil de la Société, 29, rue Sainte-Placide.

Granger, 38, rue d'Ulm.

Grignon, 91, rue de Seine.

Grimaux, 48, rue Monsieur-le-Prince.

Guichard, 20, rue Cujas.

Guillermet, avenue du Château, à Puteaux.

Guyerdet, 49, rue Sainte-Placide.

Hardy, 61, rue des Saints-Pères.

Hautefeuille, 8, rue Neuve-Sainte-Catherine.

Hulot, à l'hôtel des Monnaies.

Jourdin, 96, rue de la Mare, à Ménilmontant.

Jungfleisch, 27, rue du faubourg Saint-Antoine.

Kohl, 8, boulevard du Prince-Eugène.

Kraft, 65, rue d'Hauteville.

Lacalle, 24, rue de Rivoli.

Lacôte, 34, boulevard du Prince-Eugène.

Laget, hôpital des Cliniques de la Faculté de médecine.

Lamy, 77, boulevard Saint-Michel.

Laroche, 29, rue Miroménil.

Lauth, membre du conseil de la Société, 31, rue de Fleurus.

Laveine, 29, rue de l'Université.

Le Blanc (Félix), secrétaire de la Société, 9, rue de la Vieille-Estrapade.

Lefort, 87, rue Neuve-des-Petits-Champs.

MM. **Lelong**, 9, rue de Nancy, à la Villette.

Lemaire, 62, rue d'Enfer.

Lemoine, 46, rue des Écoles.

Lhote, 51, rue de Dunkerque.

Louguinine, 3, rue de Fleurus.

Luynes (Victor de), vice-secrétaire de la Société, 73, rue de Vaugirard.

Mailand, 40, rue de l'Échiquier.

Margueritte, membre du conseil de la Société, souscripteur perpétuel, 1, rue de Boulogne.

Martin (Émile), 25, rue du Marché, à Grenelle.

Massignon, 93, rue Saint-Honoré.

Maumené, 18, avenue de Breteuil.

Monier, à la Raffinerie de sucre, 71, boulevard de la Gare.

Montreuil, 9, rue Bonnet, à Clichy.

Morin (Paul), à la Fabrique d'aluminium, à Nanterre (Seine).

Naquet (Alfred), 42, boulevard Montparnasse.

Oppenheim, 11, rue de Seine.

Orfila (Louis), 2, rue Casimir-Delavigne.

Papillon, 4, place de l'Odéon.

Pasteur [de l'Institut], membre du conseil de la Société, à l'École normale supérieure.

Péligot (Eugène) [de l'Institut], membre du conseil de la Société, hôtel des Monnaies.

Pelouze (Eugène), 17, rue de l'Université.

Perrault, 41, rue de Lafayette.

Personne, membre du conseil de la Société, à l'hôpital de la Pitié.

Plessy (Mathieu), 84, boulevard Saint-Germain.

Poinsot, 45, rue d'Hauteville.

Regnauld (Jules), à la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle.

Riche (Alfred), membre du conseil de la Société, hôtel des Monnaies.

Rigout, à l'École des Mines.

Rommier (Alph.), 61, rue des Saints-Pères.

Ronna, place Vendôme, au Crédit mobilier.

Rouquès, 15, rue du Réservoir, à Clichy.

Rousseau (Émile), 66, rue des Écoles.

Roussille, souscripteur perpétuel, 62 *bis*, rue d'Enfer.

Roussin (Z.), 5, avenue de Villars.

Ruyssen, 44, rue Sablot, à Levallois (Seine).

Salet (Georges), souscripteur perpétuel, 14, avenue Raphaël, à Passy.

Salleron, 24, rue Pavée, au Marais.

Salvetat, à la Manufacture impériale de porcelaines de Sèvres.

Schloesing, à la Manufacture impériale des tabacs.

Schützenberger, membre du conseil de la Société, 33, rue du Cherche-Midi.

MM. **Sicard**, 47, quai de la Tournelle.
Sichel (Edmond), 105, boulevard Sébastopol.
Terreil, 11, rue Royer-Collard.
Thenard (baron Paul), 6, souscripteur perpétuel, place Saint-Sulpice.
Thiercelin, 8, rue Vavin.
Tissandier, 46, rue Larochefoucauld.
Troost, vice-président de la Société, 16, rue Saint-Florentin
Vaillant, 54, rue de Vaugirard.
Vée, 42, rue du Faubourg-Saint-Denis.
Vidal (Victor), 20, rue des Fossés-Saint-Jacques.
Vigier, 60, rue du Bac.
Willm (Edmond), archiviste de la Société, 94, rue de l'Ouest.
Wintreber, 11, rue Férou.
Wislin, 23, rue Cassette.
Worms de Romilly, 22, rue Bergère.
Wurtz (Ad.), membre du conseil de la Société, souscripteur perpétuel, 27, rue Saint-Guillaume.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

MM. **Abacheff**, professeur à l'Université de Saint-Wladimir, à Kiew (Russie).
Abd-el-Aziz, pharmacien, au Caire (Égypte).
Alexandre, pharmacien à Bordeaux.
Alexeyeff, professeur à l'Université de Kiew (Russie).
Alvaro Reynoso, professeur à la Havane (île de Cuba).
Andouard, pharmacien à Nantes.
Armand, souscripteur perpétuel, à Moscou (Russie).
Arnaudon, à l'Institut technique, à Turin (Italie).
Bardy, à Zurich (Suisse).
Béchamp, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier.
Beckers, à Toulazin (Russie).
Beilstein, professeur agrégé à l'Université de Göttingen (Hanovre).
Belhommet, à Landernau (Finistère).
Binning, à Glascow (Écosse).
Bonkowski, pharmacien à Constantinople.
Boutlerow, professeur à l'Université de Kasan (Russie).
Brüstlein, à l'École professionnelle de Castres (Tarn).
Campani, professeur à Sienne (Italie).
Cannizzaro, professeur à l'Université de Palerme (Italie).
Chandelon, professeur à l'Université de Liége (Belgique).
Corenwinder, à Haubourdin (Nord).
Crace-Calvert, Royal Institution, à Manchester (Angleterre).

MM. CRAFTS, à Boston (États-Unis).

DELCOMINETTE, pharmacien à Nancy (Meurthe).

DESSAIGNES, membre du conseil de la Société, à Vendôme (Loir-et-Cher).

DEWALQUE, professeur à l'Université de Liége (Belgique).

DONNY, ingénieur civil à Aix (Bouches-du-Rhône).

DUCLAUX, professeur suppléant à la Faculté des sciences de Clermont (Puy-de-Dôme).

DUMAS (Ernest), directeur de la Monnaie, à Bordeaux.

FAGET, à Saint-Josse-ten-Noode, près Bruxelles.

FAVRE (P.-A.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille, membre du conseil de la Société.

FEREIRA (Antoine), à Rio de Janeiro (Brésil).

FILHOL, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.

FILIPPUZZI, professeur à Padoue (Italie).

FISCHER, à Luxembourg.

GENIN, à Petit-Mont (Isère).

GENSOUL, ingénieur civil à Lyon.

GOSSIN, professeur à la Flèche (Sarthe).

GUIGNET, souscripteur perpétuel, à Giey (Haute-Marne).

GUNDELACH, souscripteur perpétuel, à Mannheim (grand-duché de Bade).

HARNITZKY, professeur à l'Université de Kharkoff (Russie).

HENRY, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).

HOFFACKER, à Stuttgart (Würtemberg).

HOUZEAU, professeur à l'École des sciences à Rouen

JANSSEN, pharmacien à Tongres (Belgique).

JODIN, à Stenay (Meuse).

JOULIN, ingénieur à la poudrerie impériale de Toulouse.

JOUVIN, professeur à l'École navale à Rochefort.

KEKULÉ (A.), professeur à l'Université de Gand (Belgique).

KOLB, ingénieur civil à Amiens (Somme).

KOPP (Émile), à Saverne (Bas-Rhin).

KOSMANN, agrégé à l'École de pharmacie de Strasbourg.

KUHLMANN (Frédéric), membre du conseil de la Société, à Lille (Nord).

LADENBURG, à Mannheim (grand-duché de Bade).

LADREY, professeur à la Faculté des sciences à Dijon.

LALANDE (de), à Okna (Moldavie).

LATOUR. pharmacien en chef à l'hôpital militaire à Lyon.

LAURENT, à Marseille.

LELOUP, à Arras (Pas-de-Calais).

LENGELLÉ, à Tarbes.

LÉVY, à Zante (Grèce).

LIEBEN, professeur à l'Université de Palerme (Italie).

LIÈS-BODARD, professeur à la Faculté des sciences à Strasbourg.

LIPPMANN, à Vienne (Autriche).

MM. LOIR, professeur à la Faculté des sciences de Lyon.
LOPEZ (Emmanuel), à Medellin (Nouvelle-Grenade).
MACHUCA, à la Havane (île de Cuba).
MALAGUTI, membre du conseil de la Société, recteur de l'Acad. à Rennes.
MANIER, à la cristallerie de Baccarat (Meurthe).
MARTIN (Louis de), à Montpellier.
MAXWELL-LYTE, à Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées).
MEDINA, à l'Observatoire de San-Fernando, près Cadix (Espagne).
MELSENS, examinateur à l'École royale militaire, à Bruxelles.
MENSCHUTKINE, à l'Université de Saint-Pétersbourg (Russie).
MOIROUX, à Porquerolles (Var).
MOITESSIER, agrégé à la Faculté de médecine de Montpellier.
MONNIER, pharmacien à Nyon (Suisse).
MONNOT, à Saint-Épin par Mony (Oise).
MONOYER (Ferdinand), à Strasbourg.
MORLAND (John), à Londres.
MURRAY, pharmacien à Buénos-Ayres.
OBERLIN, professeur à l'École de pharmacie, à Strasbourg.
PAGNOUL, professeur au lycée, à Arras.
PARAF-JAVAL (Mathias), fabricant à Thann (Haut-Rhin).
PERRET, pharmacien à Moret (Seine-et-Marne).
PERROT (Ad.), à Genève (Suisse).
PESIER, ancien pharmacien à Valenciennes (Nord).
PEYTRAL, pharmacien à Marseille.
PFAUNDLER, à Inspruck (Tyrol).
PHIPSON, à Londres.
PIERRE (Isidore), doyen de la Faculté des sciences, à Caen.
PIERREHUGUES, pharmacien à Hyères (Var).
POUMARÈDE, à Caussade (Tarn-et-Garonne).
PRAT, pharmacien à Bordeaux.
RACK (Albert), à Mulhouse (Haut-Rhin).
REALE, à la pharmacie des Incurables à Naples.
REYNOSO (*voir* ALVARO REYNOSO).
RIBAN, à Montpellier (Hérault).
RISLER (Eugène), à Nyon (Suisse).
RITTER, à la Faculté de médecine de Strasbourg.
ROCHE, pharmacien à Rochefort.
ROSENSTIEHL, professeur à Mulhouse (Haut-Rhin).
SAINTPIERRE, à Montpellier (Hérault).
SAYTZEFF, à Saint-Pétersbourg (Russie).
SCHEIBLER, à Stetten (Haut-Rhin).
SCHEURER-KESTNER, souscripteur perpétuel, à Thann (Haut-Rhin).
SCHEURER (Oscar), à Thann (Haut-Rhin).
SCHLAGDENHAUFFEN, à l'École de pharmacie de Strasbourg.

MM. SCHLUMBERGER (Alb.-Édouard), à Mulhouse (Haut-Rhin).
SCHNEIDER, professeur à Mulhouse (Haut-Rhin).
SCHONBROOD, professeur à l'École industrielle de Liége (Belgique).
SEMENOFF, professeur à l'Université de Moscou (Russie).
SIMPSON (Maxwell), à Dublin (Irlande).
SIRAND, pharmacien à Grenoble.
STAS (J.), de l'Académie royale de Belgique à Bruxelles.
TESSIÉ DU MOTAY, chimiste et fabricant, à Metz (Moselle).
THIERRY-MIEG, à Mulhouse (Haut-Rhin).
TRANNIN, à Arras.
TREGOUET, à Séran, près Malestrat (Morbihan).
TUTSCHEF, souscripteur perpétuel, professeur à l'Université de Kiew (Russie).
UBALDINI, à l'Université de Naples (Italie).
USIGLIO, directeur de l'usine de produits chimiques à Chauny (Aisne).
UZIELLI, à Livourne (Italie).
VELTEN, à Marseille.
VINCENT, à Bleneau (Yonne).
VIOLETTE, professeur à la Faculté des sciences à Lille.
WELTZIEN, professeur à l'École polytechnique à Carlsruhe (grand-duché de Bade).
WYROUBOFF, à Moscou (Russie).
ZAVIZIANOS, pharmacien à Corfou (Grèce).

Paris. — Imp. de Pillet fils aîné, rue des Grands-Augustins, 5.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 8 DÉCEMBRE 1865.

Présidence de M. Berthelot.

M. Feltz est nommé membre résident.

M. Berthelot communique à la Société des expériences relatives à l'action de l'oxyde de carbone sur les alcoolates alcalins. Le gaz sec est absorbé lentement, à la température ordinaire, par l'alcoolate de baryte dissous dans l'alcool absolu; il se forme un éthylformiate de baryte $C^2O^2(C^4H^5BaO^2)$ isomérique avec le propionate $C^6H^5BaO^4$, mais soluble dans l'alcool tout à fait absolu et décomposable immédiatement par l'eau en alcool et formiate de baryte.

L'alcool sodé anhydre absorbe également l'oxyde de carbone et produit un éthylformiate, en même temps qu'une petite quantité de propionate.

Les mêmes alcoolates décomposent rapidement les éthers formiques, bien desséchés, en régénérant des alcools (sans éthers hydriques ou mixtes) et en produisant des composés qui paraissent identiques avec les éthylformiates.

Enfin la baryte anhydre décompose lentement à froid les éthers formiques, bien desséchés, en formant une certaine quantité d'oxyde de carbone et une masse résoluble par l'eau en alcool et formiate, et qui paraît renfermer également un éthylformiate.

L'auteur reviendra sur ces faits et sur leurs conséquences théoriques.

M. F. Leblanc donne lecture d'une lettre de M. Joulin indiquant les motifs du retard apporté à la publication de la fin de son mémoire sur les potasses de Stassfurt.

M. Maumené fait connaître une explication nouvelle de la théorie de l'éther.

M. Wurtz entretient la Société des nouveaux résultats qu'il a obtenus en poursuivant l'étude du pseudoalcool amylique.

SÉANCE DU 22 DÉCEMBRE 1865.

Présidence de M. Berthelot.

M. Louguinine est nommé membre non résident.

M. Lauth communique des observations sur la fixation du noir d'aniline.

M. Friedel, au nom de M. E. Kopp, présente une note relative à l'action du carbonate de soude sur le protosulfure de fer à une température élevée, et l'analyse chimique de deux ornements en bronze retirés des tombes celtiques découvertes dans les tumulus de la forêt de Mackwiller (Bas-Rhin).

M. Cloez indique un moyen pour séparer les résines des corps gras.

M. Berthelot rend compte d'un travail de M. Socoloff sur le chlorure phénique et la benzine chlorée.

M. Wurtz communique quelques faits, observés par M. W. Lossen, relatifs à l'action de l'étain sur l'éther azotique, qui donne une base volatile oxyammoniacale.

M. Cloez adresse pour le *Bulletin* une réclamation de priorité relative à la découverte des acides séléniothioniques.

La Société a reçu dix livraisons du *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg.*

SÉANCE DU 12 JANVIER 1866.

Présidence de M. Berthelot.

M. LANGELLÉ est nommé membre non résident.

M. TERREIL communique un moyen de séparer le cobalt du nickel et le manganèse du nickel et du cobalt.

M. BERTHELOT rend compte de ses expériences prouvant que dans les combustions incomplètes il se forme de l'acétylène.

La correspondance imprimée comprend :

Quatre volumes du bureau des brevets, publiés à Washington ;

Deux numéros du journal *l'Encouragement*, publié par M. DE LUCA à Naples ;

Méthode d'essai des terres arables, par M. PAGNOUL.

Rapport sur la fabrication du sucre, par le système Kessler, par M. PAGNOUL.

M. LE BLANC annonce à la Société, au nom du Conseil, que les séances se tiendront dorénavant rue de Grenelle-Saint-Germain, 84, Hôtel de la Société impériale d'horticulture, et qu'elles auront lieu les premier et troisième vendredis de chaque mois, au lieu des deuxième et quatrième.

L'ordre du jour appelle la nomination des membres du Bureau et du Conseil.

M. BERTHELOT, l'un des vice-présidents sortants, est élu *président* pour l'année 1866.

MM. CLOEZ et TROOST sont élus *vice-présideuts*.

Les Secrétaires et Vice-Secrétaires sortants, rééligibles, sont de nouveau élus.

M. E. CAVENTOU est élu trésorier.

M. Ed. WILLM est élu archiviste.

Sont élus membres du Conseil par suite du renouvellement partiel : MM. Aimé GIRARD, FRIEDEL, LAUTH, PASTEUR et SCHÜTZENBERGER.

Par suite de ces votes, le Bureau et le Conseil sont composés comme il suit pour l'année 1866 :

Président d'honneur : M. DUMAS.

Président pour 1866 : M. BERTHELOT.

Vice-présidents : MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, DEBRAY, CLOEZ et TROOST.

Secrétaires : MM. J. BOUIS et F. LE BLANC.

Vice-secrétaires : MM. DEHÉRAIN et DE LUYNES.

Trésorier : M. E. CAVENTOU.
Archiviste : M. E. WILLM.

Membres du Conseil résidents :

MM. CARLET.	MM. PASTEUR.
C. FRIEDEL.	PÉLIGOT.
A. GIRARD.	PERSONNE.
GRANDEAU.	RICHE.
LAUTH.	SCHÜTZENBERGER.
MARGUERITTE.	WÜRTZ.

Membres du Conseil non résidents : MM. DESSAIGNES, P. A. FAVRE, F. KUHLMANN et MALAGUTI.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Remarques sur l'ozone atmosphérique, par M. Aug. HOUZEAU,

professeur de chimie à l'Ecole des sciences appliquées à Rouen.

Ce n'est pas sans surprise que j'ai trouvé dans les derniers Comptes rendus de l'Académie quelques opinions décourageantes sur l'état actuel de la question de l'ozone atmosphérique, opinions émises par un observateur qui a consacré avec dévouement dix années de sa vie à réunir des matériaux destinés à compléter la partie météorologique de la question. J'avoue cependant être fort éloigné de partager ses incertitudes et ses défaillances, quoique depuis dix ans aussi, je n'aie cessé d'adresser à l'Académie des Sciences une série de mémoires sur un sujet analogue. C'est que notre manière de procéder est fort différente. Depuis le commencement de ses observations jusque dans ces derniers temps, le laborieux météorologiste de Versailles emploie un instrument incomplet et inexact, condamné par tous les chimistes, et il se contente d'en consigner chaque jour les trompeuses indications. Ce qu'il attribue à l'ozone peut tout aussi bien être l'effet des huiles essentielles, de certains acides organiques dont l'air des pays boisés est susceptible de se charger, ou du chlore, du brome, et surtout de l'iode, dont M. Chatin a démontré l'existence dans l'atmosphère. D'ailleurs tous ces principes, alors même qu'ils ne varieraient pas de proportion, impressionnent différemment le papier ioduro-amidonné,

suivant le degré hygrométrique de l'air, sa température et même sa mobilité. Il n'est donc pas étonnant qu'au moment de la discussion générale des observations, on se trouve en présence de résultats discordants et de contradictions incompréhensibles, qui amènent le découragement. Rien de semblable ne m'est arrivé dans mes recherches météorologiques. Les conclusions se sont toujours nettement présentées à mon esprit, et loin de les contredire, l'accumulation des faits ne les a que fortifiées.

A la vérité, après avoir reconnu et avoir signalé, en 1857, dans mémoire spécial (1), tous les inconvénients du papier iodur-amidonné, je me suis bien gardé d'en faire usage; j'y ai substitué le papier de tournesol vineux mi-ioduré, dont les garanties sont beaucoup plus sérieuses.

Mais jusqu'à présent la preuve de l'existence de l'ozone dans l'atmosphère n'a pas été positivement donnée, ce que je reconnais volontiers; et si d'autre part, il est bien difficile, dans l'état actuel de la science, de pouvoir la fournir par une seule expérience directe, comme le voudrait M. Frémy, j'avoue cependant n'avoir jamais désespéré de donner une solution satisfaisante du problème météorologique en litige. Mon réactif se colorant en bleu dans des conditions restreintes, et qui me sont parfaitement connues, je procède à l'examen de la question par voie d'élimination. Dans un mémoire spécial (2), j'ai déjà réfuté l'objection relative à l'influence des composés nitreux; j'en prépare un second, destiné à faire apprécier la valeur d'autres objections, et une fois ces points éclaircis, les documents que je réunis depuis dix ans sur ce sujet me permettront de faire une étude complète du problème. Mon plan est donc bien tracé. Mais pour avancer avec lenteur, la question à l'ordre du jour n'en marche pas moins sûrement, à Rouen, vers une prochaine solution. Je ne demande désormais qu'un peu de temps.

En attendant ces nouveaux résultats, il est toutefois bien entendu qu'il faut s'en tenir strictement au programme tracé de main de maître par M. Frémy. Quant aux résultats négatifs obtenus par ce très-habile chimiste, en faisant passer de l'air humide sur de l'argent métallique, il ne faut pas s'en étonner. L'argent est non-seulement capricieux dans sa manière d'agir vis-à-vis de l'ozone, mais c'est en outre un réactif très-peu sensible. J'arrivai aux mêmes résultats que le savant

(1) Houzeau, *Nouvelle méthode pour reconnaître et doser l'ozone.* (Comptes rendus, 1857.) — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LXVII.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXI, p. 40 (1865).

académicien en faisant cette expérience, il y a quelques années (1). Cependant, ces faits ne sauraient être nullement interprétés contre l'ozone, d'autant plus que voulant connaître moi-même l'importance de cette observation négative, j'opérai ensuite par voie synthétique. Je fis passer sur une lame d'argent le contenu d'un flacon d'un litre rempli de gaz oxygène odorant (contenant environ $0^{gr},010$ d'ozone) ; l'argent noircit. Mais ayant dilué cette même proportion d'ozone dans 50 litres d'oxygène, le métal ne noircit plus, et cependant l'odorat, comme le papier vineux mi-ioduré, accusait nettement l'ozone.

Il ne faut pas davantage s'exagérer l'importance des arguments théoriques tirés de la manière d'agir de l'ozone vis-à-vis des matières organiques et de l'azote existant dans l'air, car outre que la production de l'ozone atmosphérique pourrait être incessante et de nature à réparer ainsi les pertes provenant des combustions spontanées, de même qu'on trouve indéfiniment dans l'air de l'acide carbonique qui est indéfiniment détruit par les végétaux, l'état même de dilution de cet ozone explique encore suffisamment son inaltérabilité relative. On sait, en effet, combien la dilution des corps modifie leurs propriétés. De l'acide sulfurique et de l'iodure de potassium neutre, par exemple, qui réagissent si vivement l'un sur l'autre, lors même qu'ils sont étendus de trois à quatre fois leur poids d'eau, peuvent néanmoins être mêlés ensemble, sans aucune modification, lorsqu'ils ont été préalablement dissous dans un volume d'eau suffisamment grand. Dans cet état, on peut même, comme je l'ai démontré, les faire bouillir sans les altérer, bien qu'on s'appuye sur un fait exact et vulgaire, savoir : la décomposition mutuelle de l'acide sulfurique et de l'iodure potassique. Ce serait donc en définitive commettre une grave erreur que de supposer imcompatible la présence de ces deux corps à l'état libre dans une eau minérale.

En résumé, il n'y a *à priori* aucune raison scientifique pour ne pas admettre l'existence de l'ozone dans l'atmosphère. Mais, ainsi que le recommande si judicieusement M. Frémy, avant d'introduire une telle nouveauté dans le domaine de nos connaissances positives, il faut juger avec sévérité les preuves qu'on en donnera, et réclamer des auteurs des expériences conçues d'une façon rationnelle et exécutées avec précision. A ces conditions seulement la question peut progresser.

(1) Toutefois, en modifiant les conditions de l'expérience et en opérant en pleine campagne, je suis parvenu à fixer sur l'argent un principe atmosphérique qui l'a coloré en brun (ozone ou hydrogène sulfuré). Cette question est à l'étude.

Sur l'action réciproque de la glycérine et de l'acide oxalique : application à la préparation industrielle de l'acide formique concentré et monohydraté, par M. LORIN.

I. L'étude de la formamide que j'ai commencée en généralisant le mode de production de ce corps, et d'autres travaux que je me suis proposé de faire sur la série formique, m'ont porté à modifier d'abord le procédé de préparation actuellement suivi de l'acide formique et à le rendre industriel. C'est le résultat de mes recherches, entreprises pour atteindre ce but, que j'ai eu l'honneur de faire connaître à l'Académie (1).

On sait que l'on doit, depuis dix ans, à M. Berthelot, la connaissance de ce phénomène et la transformation, qui se fait exactement, de l'acide oxalique ordinaire en acide formique, en eau et en acide carbonique, sous l'influence de la glycérine. Le mode de préparation, devenu classique, qu'il a fondé sur cette réaction remarquable, est régulier à la condition d'ajouter de l'eau au mélange d'acide oxalique et de glycérine, afin de déterminer la séparation de l'acide formique dissous, lequel est retenu jusque vers 200 degrés, et finit par se décomposer en eau et en oxyde de carbone. Ainsi obtenu, cet acide contient alors, et au plus, 4 à 5 pour 100 d'acide formique monohydraté, $C^2H^2O^4$.

Je me suis proposé de trouver un autre procédé de préparation pouvant fournir avec facilité de l'acide formique concentré et même monohydraté, sans l'intervention nécessaire de l'eau pour l'extraction de l'acide formique, et sans passer par les formiates. J'ai résolu complétement ce double problème en étudiant l'action de l'acide oxalique solide ajouté par parties à la glycérine, la décomposition de cet acide en eau, en acide carbonique et en acide formique, ayant toujours lieu et d'une manière exacte au fur et à mesure qu'on l'ajoute. Déjà maître du procédé de préparation de l'acide formique concentré en décembre dernier, j'en ai reculé cependant la publication pour rendre plus complète l'étude du phénomène. Depuis j'en ai précisé les conditions, et j'ai pu en conséquence obtenir de l'acide formique d'une concentration plus grande, et de l'acide formique cristallisable, sans avoir besoin de recourir à la décomposition du formiate de plomb par l'hydrogène sulfuré. J'ai observé d'ailleurs un certain nombre de faits nouveaux qui seront exposés dans le cours de cette note, et particulièrement un nouveau mode d'éthérification de l'acide formique.

(1) *Comptes rendus*, 28 août 1865.

Il était naturel de penser qu'un acide aussi actif que l'est l'acide formique se combinait à la glycérine et n'était pas dissous simplement par ce corps, et que si l'on se gardait de faire intervenir l'eau, la combinaison de la glycérine et de l'acide formique serait progressive jusqu'à une certaine limite. Restait à vérifier si, cette limite une fois atteinte, le phénomène de la décomposition de l'acide oxalique continuerait d'être normal.

L'expérience est venue confirmer de tout point ces prévisions, et établir la permanence du phénomène de la décomposition de l'acide oxalique.

II. — *Préparation industrielle de l'acide formique à* 56 p. $^0/_0$. — On chauffe le mélange d'acide oxalique ordinaire avec la glycérine déshydratée ou commerciale. A 75 degrés la réaction commence; elle se montre en pleine activité à 90 degrés. En même temps que l'acide carbonique se dégage, il passe un liquide aqueux chargé d'acide formique. Par l'addition d'une nouvelle quantité d'acide oxalique, faite quelque temps après que le dégagement d'acide carbonique a cessé et alors que le liquide aqueux et acide ne passe plus qu'en très-petite quantité, la décomposition recommence immédiatement; un liquide aqueux passe de nouveau, plus riche cette fois en acide formique et par des additions successives d'acide oxalique ordinaire, la richesse en acide formique réel du liquide obtenu pendant cette série de réactions va toujours en croissant, *jusqu'à ce qu'elle atteigne une limite qui est exactement celle que doit donner l'acide oxalique cristallisé*. L'équivalence

$$C^4H^2O^8,4HO = C^2H^2O^4 + C^2O^4 + 4HO$$

montre que 126 grammes d'acide oxalique doivent fournir 82 grammes d'acide formique aqueux (46 d'acide et 36 d'eau), lequel doit contenir 56 p. 0/0 d'acide formique réel. Or, telle est la richesse de l'acide qui passe à la distillation, lorsque la limite est atteinte.

Si j'insiste sur l'existence de cette limite, c'est qu'elle constitue un fait également important au point de vue de la saturation de la glycérine et à celui de son application au mode nouveau de préparation de l'acide formique que je propose. Cette limite est la conséquence de la combinaison répétée et successive de l'acide formique que retient la glycérine avec cet alcool polyatomique, combinaison rendue évidente surtout par ce phénomène que la quantité d'eau éliminée du mélange est équivalente à la quantité d'acide

formique fixé. Dans chacune des phases successives de la réaction, l'équivalence :

$$C^2H^2O^4 + C^6H^8O^6 = C^2HO^3,C^6H^7O^5 + 2HO$$

se vérifie d'une manière exacte.

Il est à peine besoin de dire que les limites de saturation de la glycérine et la richesse maximum de l'acide formique dépendent de plusieurs causes : de la glycérine employée et de la quantité d'acide oxalique qui intervient à chaque addition, du temps qui s'écoule entre ces additions successives et de la température plus ou moins élevée de la décomposition. Dans une première série d'expériences, l'acide formique aqueux, provenant de chaque kilogramme d'acide oxalique ajouté par portions de 250 grammes, a titré successivement 24, 44, 53. Dans une deuxième série, il a titré 17, 33, 41, 46, 50 et 51,5. On voit que le titre s'élève plus rapidement au commencement de l'opération. L'excès d'eau accusé par ces expériences dans les premiers produits paraît donc résulter de la formation d'un composé de glycérine et d'acide formique, cet acide ne prenant naissance avec un titre constant qu'à partir du moment où ce composé cesse de se former. La limite de saturation de la glycérine, laquelle est corrélative et coexistante avec la limite de richesse, 56 p. $^0/_0$, de l'acide formique aqueux, qui se produit, s'est trouvée telle, qu'elle correspond aux 70 centièmes de la quantité d'acide formique qui aurait été nécessaire pour saturer toute la glycérine, en donnant naissance à une monoformine.

Cette préparation de l'acide formique à 56 p. $^0/_0$ est continue et tellement régulière, qu'elle présente l'exemple de l'une des opérations les plus faciles de la chimie. Il est inutile de se préoccuper de la température : le dégagement d'acide carbonique servant d'indice pour les phases initiale et finale de la décomposition. Je me suis d'ailleurs assuré que ce n'est qu'à partir de 140 degrés qu'il se produit de l'oxyde de carbone, la proportion de ce gaz répondant à une quantité d'acide formique insignifiante. En partant de 1 kilogramme de glycérine et par des additions successives de 250 grammes d'acide oxalique, on arrive bientôt à obtenir, pour chaque kilogramme d'acide oxalique ajouté en une fois, 650 grammes d'acide formique à 56 p. $^0/_0$. Ce rendement est rigoureusement celui que doit donner un kilogramme d'acide oxalique ordinaire.

Il est facile de voir que, dans ces conditions, l'acide formique à 25 p. $^0/_0$, ne coûterait guère plus, à poids égal, que l'acide oxalique

qui a servi à l'obtenir; car, par l'addition d'eau, en formant un litre de chaque quantité d'acide formique recueilli dans la deuxième série d'expériences, j'ai obtenu les titres 21, 26, 31, 33, 34. Arrivé à la saturation de la glycérine, un kilogramme d'acide oxalique fournit un kilogramme et demi d'acide formique à 25 p. $^0/_0$. J'ajoute que l'opération peut se faire indéfiniment, et que si après un temps très-long on est obligé de changer la glycérine, c'est qu'il est impossible d'éviter des pertes qui se produisent insensiblement et la présence de petites quantités d'impuretés que contient toujours l'acide oxalique du commerce. La même glycérine m'a servi plusieurs mois, la préparation marchant nuit et jour, sans interruption.

III. — *Acide formique à 75 centièmes.* — Je fais agir sur la glycérine saturée de l'acide oxalique déshydraté; j'obtiens ainsi de l'acide formique au titre moyen de 75 p. $^0/_0$. Toutefois, l'action de la chaleur doit être ici très-ménagée pour éviter le boursouflement de la masse, la décomposition de l'acide oxalique commençant avant 50 degrés.

IV. — *Acide formique monohydraté et cristallisable.* — On sait que l'acide formique monohydraté n'a été obtenu jusqu'ici qu'en décomposant le formiate de plomb sec par l'hydrogène sulfuré sec, opération longue, pénible, et qui ne réussit guère entre les mains des commençants.

J'ai d'abord substitué au formiate de plomb le formiate de cuivre, sel très-soluble relativement, facile à faire cristalliser, à déshydrater et à décomposer par l'hydrogène sulfuré, et donnant la quantité théorique d'acide formique. Il me paraît utile de faire remarquer que ce ne sera probablement pas le seul cas où la substitution du sel de cuivre au sel de plomb sera préférable pour la préparation des acides organiques. Bientôt, pour enlever les 25 centièmes d'eau à l'acide formique, j'ai pensé à utiliser l'acide oxalique déshydraté, de préférence à tout autre corps. En effet, en faisant agir cet acide sur de l'acide formique à 70 p. $^0/_0$, la température s'élève; le mélange devient liquide en chauffant avec quelque précaution, puis abandonné à lui-même, il cristallise; en décantant et en distillant pour séparer l'acide oxalique dissous, on obtient de l'acide formique à un titre voisin de 100, lequel acide, par un abaissement convenable de température, donne de l'acide formique *cristallisable.*

On voit qu'en résumé l'acide oxalique suffit pour donner de l'acide formique, soit à 56 p. $^0/_0$, soit à 75, soit à 100. Il n'est pas nécessaire de faire remarquer qu'on peut partir de l'acide à 56 pour obtenir l'acide formique monohydraté.

V. — *Expériences diverses.* — Dans le cours de ce travail, j'ai observé les faits suivants :

1° De tous les formiates, le formiate de cuivre décomposé par la chaleur est le seul qui donne de l'acide formique d'une certaine concentration; dans une opération, l'acide produit a titré 87. Je reviendrai plus tard sur la décomposition des formiates par la chaleur.

2° Quelques précautions que j'aie prises, j'ai rarement obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur les formiates des acides formiques aqueux titrant 70, et toujours en quantité inférieure à la qnantité théorique. Avec le biformiate, je n'ai pas été plus heureux.

3° L'acide oxalique, ordinaire ou déshydraté, se dédouble sous l'influence des acides acétique ou formique; ce dédoublement pourrait être utilisé pour la préparation de l'acide formique.

4° L'acide oxalique déshydraté, soumis seul à l'action ménagée de la chaleur, m'a donné dans une expérience une quantité notable d'acide formique à 55 p. $^0/_0$.

5° Au point de vue théorique, l'emploi de l'acide sulfurique comme absorbant de la vapeur aqueuse a présenté quelque intérêt.

J'ai opéré sur de l'acide formique à 57, 5, aux mois de novembre et décembre, à la température du laboratoire. Une pesée et un titrage faits tous les trois jours, à la même heure, m'ont permis de suivre avec soin le phénomène. L'eau s'obsorbe toujours plus rapidement que l'acide, et le titre s'étant élevé jusqu'à 63, le rapport de l'acide et de l'eau a convergé et s'est mainteuu vers la limite 1,7. Ce rapport, qui diffère peu de 46 à 27 = 1,704, semble indiquer, dans ces conditions, l'existence d'un hydrate d'acide formique répondant à la formule $C^2H^2O^4,3HO$. Le renouvellement de l'acide sulfurique bouilli n'a pas altéré ce rapport d'une manière sensible.

6° Le formiate d'ammoniaque s'obtiendra facilement en dirigeant du gaz ammoniac sec dans l'acide formique concentré. Ce corps permettra de préparer facilement le formamide.

7° L'acide formique libre doit devenir, dans les laboratoires, le générateur de l'oxyde de carbone pur. Avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide formique à 40 p. $^0/_0$, j'ai constaté le dégagement très-régulier, au bain-marie, à 60 degrés, de l'oxyde de carbone. Il ne passe que des traces d'acide dans le flacon laveur. Ce mélange des deux acides s'est conservé plusieurs mois sans altération notable, de sorte qu'il constitue une source permanente d'oxyde de carbone pur.

Ces expériences ont été faites à l'Ecole de pharmacie au laboratoire particulier de M. Berthelot.

Mode nouveau d'éthérification de l'acide formique, par **M. LORIN.**

Dans son rapport sur les produits de l'exposition internationale de Londres, M. Hofmann s'exprime ainsi :

« Le formiate et le butyrate d'amyle constituent des essences remarquables par la suavité de leur odeur, présentant une certaine analogie avec l'acétate correspondant. Le prix plus élevé de l'acide formique et de l'acide butyrique est cause que ces substances ne sont point encore produites sur une assez grande échelle. »

Cette lacune, qu'a signalée l'éminent chimiste, se trouve en partie comblée, non-seulement d'une manière indirecte par le nouveau procédé de préparation de l'acide formique, mais encore, et d'une manière directe, par le nouveau mode suivant d'éthérification de l'acide formique :

Lorsqu'à de la glycérine saturée on ajoute en même temps de l'acide oxalique et l'alcool correspondant à l'éther qu'on veut avoir, et en proportions à peu près équivalentes, la réaction que j'ai indiquée se maintient : l'acide formique produit se combine à l'état naissant avec l'alcool. Il convient de ramener les vapeurs dans la cornue et de ne distiller que quelque temps après que la décomposition de l'acide oxalique est complète. L'éther formique contient une petite quantité d'éther oxalique. Je n'insiste pas sur son mode de purification. Avec 500 grammes d'alcool amylique, j'ai obtenu un même poids d'éther amyl-formique.

Qu'il me soit permis, en terminant ces deux notes, de faire remarquer que leur utilité se trouve justifiée par l'importance de l'acide formique. Par sa synthèse, par ses modes de décomposition, par le phénomène très-intéressant de la chaleur que cet acide dégage en se décomposant, par sa production au moyen de l'acide oxalique sous l'influence de la glycérine, enfin par l'étude des produits que fournit le formiate de baryte sous l'action de la chaleur, l'acide formique a été, pour M. Berthelot, l'une des sources de ses travaux si remarquables. Cependant la série formique est loin d'être épuisée : la génération de la formamide, le fait important de la saturation de la glycérine par l'acide formique, fait qui a eu pour conséquence le nouveau procédé de préparation de cet acide concentré, et le mode nouveau d'éthérification de l'acide formique, l'existence d'un autre hydrate de cet acide, ne sont que les premières recherches parmi celles qui restent à faire pour compléter cette série. Si l'importance industrielle de l'acide formique est loin encore de l'importance scientifique qu'il a

justement acquise et à des titres si divers, les éthers formiques et l'acide formique lui-même sont cependant utilisés dans l'industrie et le seront sur une plus large échelle : on sait qu'il y a déjà plusieurs années M. Claudet a signalé l'action réductrice de l'acide formique pour obtenir en photographie des épreuves instantanées. On peut espérer maintenant que dans un avenir prochain le champ de ces applications s'étendra.

Ces expériences ont été faites à l'Ecole de pharmacie, au laboratoire particulier de M. Berthelot.

Sur la théorie de la production de l'éther, par M. E. J. MAUMENÉ.

Les efforts persévérants des chimistes, pendant de longues années, ont amené à une connaissance très-avancée de la pratique la plus convenable pour obtenir l'éther; mais la théorie demeure encore incertaine.

Les expériences de M. Williamson ont donné un important appui aux idées reçues; mais ces idées peuvent être complétées et simplifiées par ma théorie de l'affinité, qui seule ne paraît pouvoir consacrer les résultats de l'expérience.

L'acide SO^3,HO, lorsqu'il agit sur l'alcool, produit de l'acide sulfovinique, et son action réelle ne va pas au delà. En effet, le volume de $C^4H^6O^2$ est 57,5; le volume de SO^3HO est 26,5.

Le quotient est 2,18 ou 2,2. L'action *réelle* a donc lieu entre :

$$2,2\,(SO^3HO) + C^4H^6O^2 = (SO^3)^2,C^4H^6O^2 + 0,2\,[SO^3,HO].$$

La première phase consiste donc en une simple formation d'acide sulfovinique mêlé de 0,2 équiv. d'acide SO^3,HO. Je dirai tout à l'heure le rôle de cette fraction d'acide libre.

Quelle est maintenant la seconde phase ?

Dans les idées admises depuis M. Williamson, on croit que cette seconde phase consiste en une simple destruction de l'acide sulfovinique avec production d'éther et régénération de l'acide sulfurique :

$$(SO^3)^2,C^4H^6O^2 + 2\,HO + C^4H^5O + 2\,(SO^3,HO) + HO,$$
$$\text{plus exactement } SO^3,HO + SO^3,(HO)^2;$$

formule qui complique la théorie de deux manières :

1° En introduisant de l'acide $SO^3,(HO)^2$ qui résiste à la température de l'expérience (130° ou même 140°) et qui a déjà moins d'action sur l'alcool que SO^3,HO;

2° En ce qu'elle conduit à admettre une troisième phase dans laquelle l'acide SO^3,HO régénéré, agissant sur une nouvelle quantité d'alcool, reproduit une nouvelle quantité d'acide sulfovinique, etc.

Les choses se passent, ce me semble, plus simplement.

D'après ma théorie, la seconde phase comprend du même coup la destruction de l'acide sulfovinique formé dans la première phase (par conséquent la formation de l'éther) et la reproduction d'une égale quantité d'acide sulfovinique nouveau.

Le volume de l'acide sulfovinique produit dans la première phase est 115,8. En effet, il contient les

2,2	équivalents de	SO^3,HO,	volume	58,3	$(26,5 \times 2,2)$
1	—	$C^4H^6O^2$	—	57,5	
				115,8	

L'alcool amené dans cet acide a $\frac{115,8}{57,5} = 2,01$

L'action de cet alcool, ou la deuxième phase a donc lieu, entre :

$$2\,(C^4H^6O^2) + \left.\begin{array}{l}(SO^3)^2C^4H^6O^2\\ +\ 0,2\ [SO^3,HO]\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}C^4H^5O\\ C^4H^5O\end{array}\right\} + \begin{array}{l}(SO^3)^2,C^4H^6O^2\\ +\ 0,2\ (SO^3,HO)^3\end{array}$$

Comme on le voit, dans cette seule et même seconde phase ont lieu la formation de l'éther et la production d'une quantité nouvelle et égale d'acide sulfovinique.

Les 0,2 $SO^3,(HO)^3$ ont un rôle bien facile à apercevoir, ils reçoivent l'eau séparée dans les deux phases et ils disséminent cette eau dans la masse *environnante*, d'où elle s'évapore peu à peu sous l'influence de la température élevée de l'expérience, ce qui montre nettement combien l'idée de *catalyse* était éloignée de la vérité.

En appliquant la théorie à l'étude de tous les faits constatés par M. Williamson, notamment à la belle expérience de l'action de l'alcool ordinaire sur l'acide sulfoamylique, qui donne un éther mixte et ne laisse dans la cornue que de l'acide sulfovinique ordinaire, on verra la confirmation la plus précise des faits et de la modification simple, mais importante, que ma théorie apporte à leur représentation.

La démonstration devient plus complète, ou plus frappante, en appliquant la théorie à la vérification d'expériences déjà anciennes de M. Millon (1), expériences dont on ne s'est pas assez préoccupé, malgré le talent de l'auteur (2).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série.

(2) Gerhardt seul rapporte ces expériences dans son excellent *Traité de chimie organique*.

M. Millon a fait les deux mélanges suivants :

1° { 2 équivalents d'acide SO^3,HO,
1 — d'alcool $C^4H^6O^2$;

2° { 2 équivalents d'acide SO^3,HO,
2 — d'alcool $C^4H^6O^2$.

Les deux mélanges ont été exposés pendant quelques instants à la température de 100°, et malgré toutes les présomptions tirées des idées ordinaires, le premier mélange, qui devrait se convertir tout entier en acide sulfovinique, ne donne que 54 centièmes de cet acide. Le deuxième mélange en donne davantage, savoir : 77 centièmes.

J'ai répété la première expérience et, en opérant comme M. Millon, j'ai obtenu le même résultat, 54,2. Or, ma théorie rend compte de ces faits, si étranges au premier abord, si complétement inexplicables dans les idées universellement admises. Elle montre comment ils sont nécessaires et inévitables.

Lorsque deux corps comme l'acide sulfurique et l'alcool se mêlent, ils prennent une densité commune. Leur action *réelle* ayant lieu entre volumes égaux, et en conséquence par des poids égaux, l'action d'une masse quelconque d'acide sulfurique ajoutée à l'alcool ne peut dépasser celle d'un poids d'acide égal à celui de l'alcool.

Or, dans le premier mélange, ce poids d'alcool est de 46 grammes, et quoi qu'il soit mêlé avec 98 grammes d'acide, il n'agit que sur 46 grammes de cet acide pour déterminer la première phase de la réaction. Il en résulte une formation des $\frac{46}{98}$ de l'acide sulfovinique que pourrait donner le mélange entier.

Mais une fois cette première phase accomplie, les circonstances sont changées. Il s'est produit un mélange de :

$59^{gr},14$	acide sulfovinique	
$60^{gr},45$	acide $SO^3(HO)^{1,88}$	{ 52^{gr} acide SO^3HO ; $8^{gr},25$ eau
$24^{gr},41$	alcool	
$144^{gr},00 = (98 + 46)$		

Dans ce mélange a lieu une seconde phase.

En vertu de la même règle, les $24^{gr},41$ d'alcool agissent sur $24^{gr},41$ du mélange qui les accompagne, c'est-à-dire sur $12^{gr},338$ de l'acide libre qui est presque exactement $SO^3(HO)^2$.

L'acide $SO^3(HO)^2$ ne produit pas avec l'alcool autant d'acide sulfovinique que l'acide SO^3,HO.

Son équivalent est 58. Et l'on a :

$$\begin{array}{ll} \text{Volume de } C^4H^6O^2 = 57{,}5 & \\ \quad — \quad \text{de } SO^3(HO)^2 = 32{,}29 & \text{Rapport} = 1{,}8, \end{array}$$

c'est-à-dire que l'action est :

$$18\,[SO^3(HO)^2] + 10\,(C^4H^1O^2) = 9\,[(SO^3)^2,C^4H^6O^2] + C^4H^6O^2 + 18\,HO,$$

et l'on voit clairement, d'après cette formule, que cet acide ne peut produire, *au maximum*, un effet supérieur à celui de :

$$\frac{9}{10} \times \frac{49}{58}$$

d'un même poids d'acide SO^3,HO. Je dis au maximum, car les 18 HO qui se séparent affaiblissent l'alcool *restant* ou celui de la masse environnante et tendent à rendre l'action incomplète. En effet, d'une part, l'alcool étendu se prête mal à la production de l'acide sulfovinique. Dès que la quantité d'eau mêlée avec ce dernier dépasse la formule $SO^3(HO)^2$, il cesse de produire une quantité sensible d'acide sulfovinique dans les conditions où s'était placé M. Millon (quelques instants à 100°) (1).

Par cette raison, la seconde phase est la dernière.

En conséquence, l'action totale se réduit à la somme des actions dans les deux phases.

Dans la première, l'alcool a agi sur	46gr,	d'acide SO^3,HO.
Dans la seconde, sur l'équivalent de	8gr,38	(2).
L'action totale a donc eu lieu *au maximum* sur	55gr,38	

et a produit

$$\frac{55{,}38}{98} = \frac{56{,}5}{100}$$

de la quantité d'acide sulfovinique possible. Ce maximum n'est pas atteint complétement lorsqu'on chauffe seulement pendant quelques instants; mais je viens de m'assurer qu'on y arrive en 1 heure ou 1 heure 1/2; j'avais trouvé 54,2. Dans cette nouvelle condition, j'ai réussi à obtenir 56,1 et 56,3. En 6 heures, je n'ai pas eu davantage.

Un calcul tout semblable conduit de même pour la deuxième expé-

(1) D'après M. Berthelot, des acides même plus étendus produisent de l'acide sulfovinique *avec le temps*.

(2) $12{,}338 \times \frac{9}{10} \times \frac{42}{58}$.

rience à des nombres très-voisins de celui de M. Millon. Au lieu de 77 donné par l'expérience à ce chimiste, je trouve par le calcul 76,04.

Le principe développé dans cette note explique les actions des sels solubles les uns sur les autres et toutes les actions du même genre.

Sur les alcools tertiaires, par M. A. BOUTLEROW.

Les résultats de mes recherches, présentées à la Société chimique, il y a près d'un an, ont servi à expliquer la formation de l'alcool pseudobutylique tertiaire (1). Cette formation m'a conduit à émettre l'opinion, qu'en faisant réagir les chlorures de différents radicaux acides $C^nH^{2n-1}OCl$ (2) sur le zinc-méthyle, le zinc-éthyle ou le zinc-amyle, on pourrait engendrer des alcools tertiaires $C^nH^{2n+2}O$ d'un poids moléculaire plus élevé.

J'ai réussi à vérifier en partie cette supposition par l'expérience. L'action du chlorure d'acétyle sur le zinc-éthyle et celle du chlorure de butyryle sur le zinc-méthyle m'ont fourni deux alcools tertiaires *pseudohexyliques* $C^6H^{14}O$, isomériques entre eux, et dans la réaction du chlorure de butyryle et du zinc-éthyle, j'ai obtenu un alcool tertiaire *pseudocylique* $C^8H^{18}O$.

La production de ces alcools étant due à l'échange de l'atome d'oxygène du radical acide contre 2 atomes de méthyle ou d'éthyle, il est clair que la structure chimique des nouveaux alcools est celle qui s'exprime par les formules suivantes :

1) Alcool obtenu dans la réaction du chlorure d'acétyle et du zinc-éthyle

$$= \left.\begin{matrix}\left[C\left\{\begin{matrix}C\,H^3\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\right]\\H\end{matrix}\right\}O$$

2) Alcool formé par la réaction du chlorure de butyryle et du zinc-méthyle

$$= \left.\begin{matrix}\left[C\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\C\,H^3\\C\,H^3\end{matrix}\right.\right]\\H\end{matrix}\right\}O$$

(1) et (2) $= C^6H^{14}O$

3) Alcool formé par l'action du chlorure de butyryle sur le zinc-éthyle

$$= \left.\begin{matrix}\left[C\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\right]\\H\end{matrix}\right\}O = C^8H^{18}O$$

En acceptant la nomenclature proposée par M. Kolbe, on désignera

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 106 (1864).

(2) $C=12$; $O=16$; $H=1$.

ces composés par les noms de 1) *méthyle-diéthyle-carbinol*, 2) *propyle-diméthyle-carbinol*, et 3) *propyle-diéthyle-carbinol.*

La réaction du chlorure de benzoyle sur le zinc-méthyle ne m'a pas fourni le résultat attendu. Au moins, dans les conditions de mes expériences, cette réaction a toujours produit non pas un alcool tertiaire, mais un corps que je pense avoir reconnu comme identique avec l'acétone méthyle-phénylique obtenue déjà par M. Friedel.

On sait que la différence entre les alcools primaires et les alcools secondaires se manifeste surtout dans la manière dont ils se comportent à l'oxydation. C'est cette circonstance qui me fait penser que la marche de l'oxydation des alcools tertiaires devrait bien être aussi caractéristique pour eux, et présenterait des traits spéciaux propres à fournir une ligne de démarcation tranchée entre ces alcools d'une part et les alcools primaires et secondaires d'autre part. Les expériences ont complétement confirmé cette prévision, en établissant en même temps que les composés dont j'ai cru devoir désigner la nature par la dénomination d'*alcools tertiaires*, en ne me laissant guider que par les vues théoriques appuyées sur le principe de la structure chimique, doivent vraiment être considérés comme tels.

Je présente maintenant à la Société chimique le détails de ces études.

1) *Action des chlorures des radicaux acides sur les combinaisons organo-zinciques. Formation des acétones et des alcools tertiaires.* — La réaction dont il s'agit présente une particularité remarquable. On sait qu'elle a fourni à M. Freund différentes acétones; moi-même je me suis convaincu de l'exactitude des observations de M. Freund, et cependant les mêmes substances peuvent réagir d'une manière différente en produisant des alcools tertiaires. Dans le premier cas c'est le chlore du chlorure, dans le second cas, c'est son oxygène qui s'échange contre le radical alcoolique.

J'avais pensé d'abord que les acétones ne sont engendrées que lorsque l'action est très-énergique, et lorsque le mélange du chlorure et de la combinaison zincique s'épaissit en devenant d'un rouge brunâtre, comme M. Freund l'a dit et comme je l'ai vu moi-même. Les expériences m'ont appris, cependant, que le sens de la réaction doit être déterminé ici par certaines autres conditions. En effet, des mélanges presque incolores (1 molécule du chlorure et 2 molécules du composé organo-zincique) préparés à froid, comme je l'indique plus loin, et pouvant donner des alcools tertiaires après quelques jours de repos, ne produisent que des acétones lorsqu'on les traite par l'eau immédiatement

après leur préparation. Avec du chlorure d'acétyle et du zinc-méthyle j'ai obtenu ainsi de l'acétone ordinaire. Le même chlorure et le zinc-éthyle m'ont donné un liquide bouillant à 80° environ, possédant une odeur semblable à celle de l'acétone et se combinant facilement au bisulfite de sodium en fournissant une masse cristalline composée de petites écailles nacrées un peu moins brillantes que celles qu'on obtient avec l'acétone ordinaire. Je n'ai pas analysé ce liquide, mais il me paraît impossible de douter qu'il soit l'*acétone méthyle-éthylique*

$$\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ CO \\ C^2H^5 \end{array}\right. = C^4H^8O.$$

Le chlorure de butyryle et le zinc-méthyle ont donné aussi un liquide semblable au précédent et doué d'une odeur analogue. Ce liquide, bouillant environ à 95° et fournissant avec une solution concentrée de bisulfite de sodium une masse cristalline peu brillante, ne pouvait être autre chose que l'*acétone propyle-méthylique*

$$\left\{\begin{array}{l} C^3H^7 \\ CO \\ CH^3 \end{array}\right. = C^5H^{10}O.$$

Enfin le mélange de chlorure de butyryle et de zinc-éthyle, décomposé par l'eau immédiatement après sa préparation, a produit une substance liquide qui bouillait à 115° environ et dont l'odeur rappelait à la fois celle de l'acétone et celle de l'éther butyrique. Chauffée ou laissée en contact avec une solution de bisulfite de sodium pendant 24 heures, cette substance n'a pas produit de cristaux; mais son odeur, son point d'ébullition et son mode de formation permettent, je crois, d'affirmer que c'était de l'*acétone propyl-éthylique*

$$\left\{\begin{array}{l} C^3H^7 \\ CO \\ C^2H^5 \end{array}\right. = C^6H^{12}O.$$

On sait en effet qu'il y a bien des acétones qui ne se combinent pas aux bisulfites des métaux alcalins.

Pour mélanger le chlorure d'acétyle au zinc-éthyle, et le chlorure de butyryle au zinc-méthyle ou au zinc-éthyle, j'ai procédé presque de la même manière que pour la préparation du mélange de chlorure d'acétyle et de zinc-méthyle.

La combinaison zincique se trouvait dans une fiole plongée dans de l'eau à 0° et munie d'un bouchon de liége à deux trous. Par l'un

de ces trous la fiole était en communication avec un appareil fournissant de l'acide carbonique sec, et par l'autre avec le bout inférieur d'un réfrigérant de Liebig rempli d'eau froide. A l'extrémité supérieure du réfrigérant s'adaptait une petite fiole contenant le chlorure organique. En chauffant avec précaution cette fiole, on faisait distiller lentement le chlorure en même temps qu'on agitait souvent la fiole contenant le composé zincique. La chute de chaque goutte du chlorure dans la masse de ce dernier composé est accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur et souvent même d'un bruit semblable à celui que produit un corps incandescent plongé dans l'eau. Toutes ces réactions sont très-énergiques; le chlorure d'acétyle paraît cependant agir en général plus vivement que le chlorure de butyryle et le zinc-méthyle, et le zinc-méthyle plus vivement que le zinc-éthyle. Lorsqu'on a conduit l'opération avec assez de ménagements, le mélange obtenu est entièrement mobile, limpide, presque incolore ou tout au plus légèrement jaunâtre. De pareils mélanges, quoique donnant des acétones lorsqu'on les traite par l'eau immédiatement après leur préparation, éprouvent avec le temps une certaine modification qui les rend propres à fournir un alcool tertiaire. Dans un mélange de chlorure d'acétyle et de zinc-méthyle cette modification se manifeste quelques heures après sa préparation; il y a alors un nouveau dégagement de chaleur, après quoi le liquide se prend en une masse de cristaux que j'ai déjà décrite dans mon précédent mémoire. Le mélange de chlorure d'acétyle avec le zinc-éthyle, ainsi que ceux du chlorure de butyryle avec le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle, se modifient peu à peu dans l'espace de quelques jours, et, sans produire des composés cristallins, deviennent épais comme la térébenthine. Cet effet ne se produit cependant que lorsque la quantité de chlorure employé ne dépasse pas 1 molécule pour 2 molécules du composé zincique; dans le cas contraire, ce sont d'autres réactions encore non étudiées qui ont lieu.

Pour effectuer une modification plus complète, les mélanges devenus visqueux ont été chauffés ordinairement pendant quelque temps au bain-marie avant d'être traités par l'eau. Au moment de ce dernier traitement, il y avait un dégagement considérable d'un gaz inflammable, sans doute de l'hydrure d'éthyle ou du gaz des marais, suivant que le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle avait été employé pour la réaction. Après avoir dissous au moyen de l'acide chlorhydrique la plus grande partie de l'hydrate d'oxyde de zinc formé, on soumettait à la distillation la solution aqueuse avec la couche huileuse surnageante,

et l'on continuait la distillation jusqu'à ce que cette dernière eût passé en totalité. Pour séparer la portion d'alcool pouvant être dissoute dans la partie aqueuse du produit de la distillation, on y ajoutait du carbonate de potasse, et afin de séparer l'acétone qui se forme ordinairement en petite quantité, on agitait l'alcool recueilli, à plusieurs reprises, avec une solution saturée de bisulfite de sodium. C'est le produit ainsi purifié et desséché sur du carbonate de potassium fondu qu'on soumettait à la distillation avec le thermomètre. L'acétone propyle-éthylique dont pouvait être mélangé l'alcool pseudotoylique tertiaire n'étant pas capable de s'unir au bisulfite de sodium, le traitement avec la solution de ce sel a été jugé inutile pour cet alcool.

Les mélanges devenus visqueux, dont on a parlé plus haut, renferment sans doute des combinaisons particulières analogues aux cristaux qu'on obtient avec le chlorure d'acétyle et le zinc-méthyle. Quoi qu'il en soit, la propriété de ces mélanges de fournir des acétones ou des alcools tertiaires suivant les circonstances, parait étrange, lorsqu'on se rappelle qu'en faisant réagir du zinc-méthyle sur l'acétone ordinaire on n'obtient pas d'alcool pseudobutylique tertiaire (1). D'autres acétones se comportent sans doute d'une manière analogue et par conséquent il est impossible de penser que les mélanges des chlorures et des composés zinciques, récemment préparés et donnant des acétones lorsqu'on les traite par l'eau renferment déjà ces dernières substances : une fois formées les acétones n'auraient pas pu se transformer en alcools. Ces considérations conduisent à admettre que pendant la première réaction, qui s'effectue lors de la préparation même des mélanges, il y a formation des composés particuliers où le chlore du chlorure n'est pas encore échangé contre le radical alcoolique de la combinaison zincique et dans lesquels survient plus tard la seconde réaction consistant dans l'échange de l'oxygène contre ces radicaux. En même temps il n'est pas impossible que la formation des acétones avec des mélanges récemment préparés, c'est-à-dire la substitution du radical alcoolique au chlore, s'effectue au moment du traitement de ces mélanges par l'eau.

N'ayant que peu de substance sous la main, je n'ai pas pu naturellement ni obtenir les alcools tertiaires nouveaux à l'état de pureté parfaite par des distillations fractionnées, ni déterminer exactement leur point d'ébullition. C'est cette circonstance qui m'a

(1) Voir mon précédent mémoire. Nouv. série, t. II, p. 106.

obligé de me contenter des résultats analytiques que je donne plus bas. Les nombres obtenus ne correspondent pas en effet à la théorie d'une manière tout à fait exacte; mais rapprochés des propriétés des nouveaux composés et des dosages de chlore dans leurs chlorures, ils mettent hors de doute les formules de ces composés et leur nature alcoolique.

Le méthyle-diéthyle-carbinol (obtenu dans la réaction du chlorure d'acétyle et du zinc-éthyle) passait à la distillation principalement entre 119 et 121°, tandis que la plus grande partie du propyle-diméthyle-carbinol (formé par l'action du chlorure de butyryle sur le zinc-méthyle) distillait entre 114 et 117°. Enfin la majeure partie du propyle-diéthyle-carbinol (obtenu par la réaction du chlorure de butyryle et du zinc-éthyle) bouillait à 145-155°, mais en même temps il y avait constamment formation d'une certaine quantité d'eau, ce qui a paru indiquer une décomposition partielle. Cette circonstance m'a obligé de prendre pour l'analyse du propyle-diéthyle-carbinol distillé dans un espace presque vide sous la pression d'environ 10 millimètres.

Les trois nouveaux alcools se ressemblaient beaucoup par leurs propriétés physiques, ainsi qu'à l'alcool pseudo-tertiaire (triméthyle-carbinol) que j'ai décrit antérieurement. Ils sont tous des liquides incolores peu mobiles, moins denses que l'eau et solubles jusqu'à un certain degré dans ce véhicule; ils brûlent avec une flamme éclairante et possèdent tous une odeur alcoolique et camphrée. L'odeur du propyle-diéthyle-carbinol est cependant un peu plus pénétrante et plus aromatique que celle des autres alcools tertiaires; en même temps sa consistance est un peu plus épaisse et presque sirupeuse. Malgré cette grande analogie entre trois nouveaux alcools tertiaires et l'alcool tertiaire pseudo-butylique, il n'y a que ce dernier qui se prenne par le refroidissement en une masse cristalline. Par cette propriété et par l'aspect cristallin du composé complexe, capable de produire le triméthyle-carbinol, ce dernier alcool diffère complétement de ses analogues supérieurs connus jusqu'à présent. On trouve donc ici, à ce qu'il parait, de même que chez plusieurs autres groupes de substances, des caractères tranchés n'appartenant qu'au terme le plus simple de la série.

D'après le mode de formation des deux alcools tertiaires pseudo-hexyliques, on devait déjà présumer que ces corps seraient isomériques entre eux. La différence légère trouvée entre leurs points d'ébullition conduit à la même conclusion; mais en raison de la ressemblance frappante de leurs propriétés physiques, je n'aurais pas osé déclarer

positivement que ces deux corps ne sont pas identiques, si la manière dont ils se comportent à l'oxydation (*voyez plus bas*) ne l'avait pas prouvé.

Différents échantillons des nouveaux alcools ont donné à la combustion les résultats suivants :

I. $0^{gr},3482$ de méthyle-diéthyle-carbinol, distillé sur du sodium et bouillant de 110,5 à 120°, ont donné $0^{gr},8940$ d'acide carbonique et $0^{gr},4205$ d'eau.

II. $0^{gr},1550$ de propyle-diméthyle-carbinol, traité par du sodium et bouillant de 117 à 118°, ont fourni $0^{gr},3990$ d'acide carbonique et $0^{gr},1867$ d'eau.

III. $0^{gr},1853$ de propyle-diméthyle-carbinol, traité par du sodium et bouillant de 115 à 116°, ont produit $0^{gr},4755$ d'acide carbonique et $0^{gr},2172$ d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie $C^6H^{14}O$.
C	70,02	70,20	69,99	70,58
H	13,41	13,38	13,02	13,72

IV. $0^{gr},2223$ de propyle-diéthyle-carbinol, recueilli entre 75 et 80°, sous la pression d'environ 10 millimètres, ont fourni $0^{gr},5937$ d'acide carbonique et $0^{gr},2853$ d'eau.

V. $0^{gr},1457$ de la même substance, recueillie environ à 89° (à la fin de la distillation), sous la même pression, ont donné $0^{gr},3900$ d'acide carbonique et $0^{gr},1873$ d'eau.

En centièmes :

	IV.	V.	Théorie $C^8H^{18}O$.
C	72,83	73,00	73,84
H	14,26	14,27	13,84

Pour me convaincre définitivement de la nature alcoolique des trois nouvelles substances, je les ai traitées par une quantité équivalente de perchlorure de phosphore. La réaction a été très-énergique et accompagnée d'un dégagement abondant de gaz chlorhydrique. Les mélanges liquides ainsi formés ayant été traités par l'eau, on obtint des chlorures liquides extrêmement semblables entre eux. Il sont tous les trois *moins* denses que l'eau, possèdent une odeur particulière désagréable rappelant celle du pétrole et du chlorure d'éthylène, et se décomposent en partie à la distillation. On n'a donc pas pu déterminer un point d'ébullition constant; mais, autant qu'il a été possible d'en juger, ce point est situé pour le chlorure obtenu avec le méthyle-dié-

thyle-carbinol vers 110°, pour le chlorure dérivant du propyle-diméthyle-carbinol vers 100°; et pour celui qui a été préparé avec du propyle-diéthyle-carbinol vers 155°.

Le chlore des chlorures, desséchés sur du chlorure de calcium, sans être distillés, a été dosé par le procédé de M. Carius, et on a obtenu les résultats suivants :

I. 0gr,2215 du chlorure dérivé du méthyle-diéthyle-carbinol, qui bouillait à environ 120°, ont donné 0gr,2612 de chlorure d'argent.

II. 0gr,3155 de ce même chlorure ont donné 0gr,3747 de chlorure d'argent.

III. 0gr1818 de chlorure, préparé avec du propyle-diméthyle-carbinol, ont fourni 0gr,2150 de chlorure d'argent.

IV. 0gr,2163 de la même substance ont produit 0gr,2580 de chlorure d'argent.

V. 0gr,1498 de chlorure dérivé du propyle-diméthyle-carbinol, recueilli à la distillation sous la pression ordinaire entre 150 et 155°, ont fourni 0gr,1482 de chlorure d'argent.

VI. 0gr,1722 du même corps ont produit 0gr,1720 de chlorure d'argent.

Ces nombres correspondent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie $C^6H^{13}Cl$.
Cl	29,16	29,37	29,26	29,49	29,46

	V.	VI.	Théorie $C^8H^{17}Cl$.
Cl	24,43	24,68	23,90

Ces résultats confirment les conclusions auxquelles on arrive en se laissant guider par le principe de la structure chimique, conclusions que j'ai déjà exprimées antérieurement sur l'isomérie des alcools. Parlant en faveur de ce principe, ces résultats encouragent à poursuivre son application, et par cela même ils obligent à ne pas recourir à de nouvelles hypothèses tant que le principe accepté suffit pour expliquer les cas bien étudiés d'isomérie. Personne, je crois, ne contestera l'utilité d'une pareille règle, et je n'aurais pas même cru nécessaire d'en parler si tous les chimistes la suivaient. Cependant on trouve des exceptions à cette règle, exceptions d'autant plus graves qu'elles viennent en partie du côté d'où on devait les attendre le moins. Je veux parler de M. Kolbe, qui le premier a proclamé la nécessité d'envisager *l'ordre dans lequel les atomes élémentaires constituant une molécule complexe sont unis chimiquement entre eux.* Ce maître possède

une autorité bien méritée qui lui fait trouver sans doute des disciples peu inclinés à examiner ses idées à un point de vue critique. En laissant pour le moment de côté les vues exprimées par d'autres chimistes (par exemple M. Kekulé), vues qui prouvent que ces derniers acceptent l'hypothèse de la différence des équivalents (des unités d'affinité) de l'atome carbonique, je ne veux parler que des considérations que M. Kolbe a exprimées, il y a quelques mois, relativement aux températures d'ébullition de différents alcools isomériques (1).

Il est essentiel pour ces considérations qu'on admette la possibilité de l'isomérie dans les molécules où les atomes élémentaires sont répartis d'une manière identique. En m'exprimant ainsi, je parle, bien entendu, des rapports chimiques des atomes et non de leur position dans l'espace. M. Kolbe accepte en effet la non-identité de l'acétone méthyle-propylique

$$\left\{\begin{matrix} C^3H^7 \\ CO \\ CH^3 \end{matrix}\right.$$

et de l'acétone propyle-méthylique

$$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CO \\ C^3H^7 \end{matrix}\right.$$

qui toutes deux contiennent le propyle normal

$$C^3H^7 = CH^2[CH^2(CH^3)].$$

Or, d'après les résultats obtenus par M. Popoff (*voir plus bas*), cette assertion parait être très-peu fondée. Je crois que c'est le désir de montrer la dépendance entre les points d'ébullition et la structure chimique qui a conduit M. Kolbe à admettre de pareils cas d'isomérie; mais les faits que j'ai trouvés, en permettant de conclure que les règles acceptées par M. Kolbe sont peu conformes à la vérité, nous autorisent pour le moment à ne pas admettre l'existence d'isoméries telles que celles dont il a été question. Le point d'ébullition observé du triméthyle-carbinol (environ 80°) correspond en effet, non à la règle de M. Kolbe, mais à la formule

$$65° \text{ (point d'ébullition de l'alcool méthylique)} + 3 \times 5° = 80°.$$

Chaque groupe CH^2 qui s'ajoute à la molécule produit donc ici une élévation de 5°, mais le même calcul ne s'applique pas aux autres

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 111.

alcools tertiaires, et ce n'est qu'en suivant des principes entièrement arbitraires et différents pour chacun d'eux qu'on réussirait à arriver à des nombres s'approchant de la vérité. Il faut bien admettre sans doute qu'il y a en général une certaine dépendance régulière entre les propriétés physiques des corps et la structure chimique de leurs molécules; je reconnais même que dans les vues émises par M. Kolbe il doit y avoir quelque chose de vrai; néanmoins il est clair que ce chimiste distingué ne se trouve pas dans la voie qui mène à son but. En même temps je pense que les analogies que M. Kolbe croit voir entre les alcools tertiaires et les amines tertiaires sont très-éloignées: l'échange de l'hydrogène du méthyle contre les radicaux alcooliques engendre des molécules appartenant aux séries plus élevées, molécules dont les atomes de carbone sont tous immédiatement combinés entre eux, tandis que la substitution des radicaux hydrocarbonés à l'hydrogène de l'ammoniaque ne donne naissance qu'à des molécules où les groupes carbonés sont réunis au moyen de l'azote. En suivant le principe admis par M. Kolbe lui-même, une telle différence doit être considérée comme essentielle.

En admettant la non-identité de l'acétone propyle-méthylique et de l'acétone méthyle-propylique, il faut évidemment admettre une différence entre les unités de l'affinité carbonique active dans le groupe $(CO)''$, affinité que M. Kolbe nomme extra-radicale. On n'a pas sans doute le droit d'assurer que cette différence ne puisse pas exister, mais alors il est beaucoup plus vraisemblable d'admettre qu'elle est accidentelle, c'est-à-dire provoquée, dans certains cas seulement, par les circonstances dans lesquelles les molécules se sont formées; car l'existence d'une différence constante des unités extra-radicales d'affinités carboniques, innée de l'atome de carbone, ne paraît pas être admissible d'après les expériences de M. Popoff, comme cela a été dit plus haut (1). Or, les vues de M. Kolbe se rapportent, je crois, à une différence de ce dernier genre, tandis que les faits authentiques qui prouveraient la possiblilité de la différence accidentelle elle-même sont encore à découvrir.

L'identité des deux unités extra-radicales de l'affinité carbonique étant rendue très-probable, je crois qu il n'est pas impossible d'aller plus loin et de rechercher par l'expérience si les unités extra-radicales de l'atome de carbone diffèrent des unités intra-radicales (celles qui

(1) Il est à regretter que les recherches de M. Griess, qui, dit-on, a constaté la différence des unités d'affinité de l'atome d'azote, ne soient pas jusqu'à présent publiées.

dans le groupe CO″ sont saturées par l'oxygène), ou si elles sont identiques avec ces dernières.

L'étude ultérieure des alcools tertiaires résoudra peut-être cette question. En effet, si l'on pouvait obtenir le zinc méthyle-éthyle

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Zn'',$$

son action sur le chlorure d'acétyle fournirait probablement l'alcool tertiaire

$$\left.\begin{matrix} \left[C \left\{ \begin{matrix} C\,H^3 \\ C\,H^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. \right] \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

L'identité ou la différence de cet alcool avec l'alcool tertiaire ayant la même composition qu'on formera par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de propionyle, trancherait la question. Si ces deux alcools sont trouvés identiques, ce qui est probable, personne, je l'espère, ne voudra plus croire à une différence constante des unités de l'affinité carbonique.

Tandis que M. Kolbe admet l'hypothèse gratuite de la différence des unités d'affinité, d'autres chimistes, tout en acceptant le principe de la structure chimique, ne l'appliquent pas d'une manière suffisamment rigoureuse. Je citerai comme exemple MM. Crum-Brown et Schorlemmer (1). Le premier de ces chimistes ayant indiqué très-judicieusement les côtés faibles des considérations sur la différence des unités de l'affinité, considérations que j'ai exprimées il y a quelques années et que j'ai bientôt reconnu moi-même être peu fondées, pense qu'il n'y a qu'une seule formule de structure chimique (formule graphique) possible pour chaque terme de la série des hydrocarbures saturés

$$C^nH^{2n+2}.$$

M. Schorlemmer partage les idées de M. Crum-Brown et paraît ne pas vouloir admettre la possibilité des cas d'isomérie dans les hydrocarbures C^nH^{2n} et dans les alcools primaires monoatomiques, ou comme il les appelle, alcools *normaux*.

J'ai à peine besoin de répéter que le principe de la structure chimique fait prévoir, comme je crois l'avoir montré ailleurs (2), deux isoméries possibles pour la formule C^4H^{10} et beaucoup plus pour ses

(1) *On the theory of isomeric compounds.—Zeitsch. für Chemie*, 1865, p. 249.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1864, p. 529.

homologues supérieurs. En effet, quoi de plus naturel que d'admettre que le chlorure de butyle tertiaire et le chlorure de butyle normal fourniront deux hydrocarbures non identiques en échangeant leur chlore contre l'hydrogène. En même temps il est difficile de nier la possibilité de l'existence de deux alcools butyliques primaires, dès que l'existence de l'acide isobutyrique est prouvée (1).

M. Crum-Brown se trompe aussi en disant qu'il n'y a que deux cas de structure chimique possibles pour la formule C^4H^9Cl, trois pour la formule $C^5H^{11}Cl$, etc. Il est facile de voir que le premier de ces composés peut être constitué de quatre manières différentes, tandis que le nombre des cas isomériques pour les termes plus élevés de la série pourrait être encore beaucoup plus considérable :

$$C^4H^9Cl = \overset{\text{I.}}{\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2\\CH^2\\CH^3\end{matrix}\right.}, = \overset{\text{II.}}{\left\{\begin{matrix}CH^3\\CHCl\\CH^2\\CH^3\end{matrix}\right.}, = \overset{\text{III.}}{CH\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}, = \overset{\text{IV.}}{CCl\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}.$$

Les résultats extrêmement intéressants que M. Schorlemmer a obtenus en étudiant les hydrocarbures C^nH^{2n+2}, n'infirment en rien le principe de la structure chimique. Ces résultats sont, au contraire, en parfait accord avec les conséquences qu'on tire de ce principe. En se laissant guider par lui, on trouve que la possibilité des cas d'isomérie commence, pour les hydrocarbures dont il est question, à partir du quatrième terme de la série C^4H^{10}; on trouve aussi que tous les hydrures des radicaux alcooliques

$$\left.\begin{matrix}C^nH^{2n+1}\\H\end{matrix}\right\},$$

les radicaux soi-disant libres et les radicaux mixtes

$$\left\{\begin{matrix}C^nH^{2n+1}\\C^nH^{2n+1}\end{matrix}\right.,$$

ayant la même composition, doivent être identiques, dès que ce sont les radicaux alcooliques *normaux*

$$\left[\left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^n\end{matrix}\right.\right]'$$

qui ont servi à leur préparation. Ainsi, par exemple, l'éthyle-amyle et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1864 p. 107.

l'hydrure d'heptyle doivent posséder la même structure chimique. En effet :

$$\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^4\end{matrix}\right.\\ \text{et} \\ \left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^6\end{matrix}\right. + H\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^5.\\CH^3\end{matrix}\right.$$

De même l'amyle et l'hydrure de décyle doivent être identiques

$$\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^4\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^4\end{matrix}\right.\\ \text{et} \\ \left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^9\end{matrix}\right. + H\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^8.\\CH^3\end{matrix}\right.$$

C'est ce que M. Schorlemmer a trouvé.

L'éthyle et l'hydrure de butyle normal sont identiques aussi :

$$\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\right.\\ \text{et} \\ \left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^3\end{matrix}\right. + H\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}CH^3\\(CH^2)^8,\\CH^3\end{matrix}\right.$$

mais cela ne veut pas dire que ces hydrocarbures et l'hydrure de butyle tertiaire ne soient pas différents. Ce dernier composé sera en effet :

$$C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + H = CH\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. .$$

Les résultats obtenus par M. Schorlemmer prouvent donc qu'il y a bien des substances identiques parmi les hydrocarbures, qu'on a regardés jusqu'ici comme étant isomériques; mais c'est aller trop loin que de tirer de ces résultats comme conclusion la non-existence des hydrocarbures saturés isomériques, ainsi que l'avait fait M. Schorlemmer.

Le principe de la structure chimique étant admis sous un nom ou sous un autre par la plupart des chimistes, il est nécessaire avant tout de chercher à l'appliquer d'une manière complète et rigoureuse.

II. *Oxydation des alcools tertiaires.* — Pour chaque alcool primaire, il y a deux produits d'oxydation dont les molécules contiennent la même quantité de carbone que l'alcool lui-même, c'est l'aldéhyde et l'acide correspondant. Les alcools secondaires ne fournissent à l'oxydation

qu'un seul produit pareil, une acétone. On devait s'attendre, d'après cela, à voir la molécule des alcools tertiaires se scinder à l'oxydation et produire des molécules dont la teneur en carbone serait moindre que celle de l'alcool. Les expériences ont complétement vérifié cette prévision.

Je me suis servi, comme oxydant, d'un mélange de 3 parties de bichromate de potassium, de 1 partie d'acide sulfurique concentré et de l'eau. En prenant 2 parties d'eau sur la quantité indiquée du mélange oxydant, la réaction avec l'alcool tertiaire pseudobutylique s'est déjà manifestée au-dessous de la température d'ébullition et a été assez énergique. Avec 6 parties d'eau sur la même quantité du mélange, l'action a été moins forte, mais les produits d'oxydation ont été les mêmes que dans le premier cas.

Le triméthyle-carbinol employé pour la réaction avait été purifié au moyen du bisulfite de sodium. L'expérience a été faite dans une fiole communiquant avec l'extrémité inférieure d'un réfrigérant de Liebig. Le mélange, après avoir été entretenu à une faible ébullition pendant environ une heure, a fourni à la distillation d'abord une petite quantité d'un liquide éthéré, puis une forte proportion d'une solution aqueuse acide et possédant l'odeur très-reconnaissable de l'acide acétique. Pendant la réaction, il y a eu dégagement d'une certaine quantité d'acide carbonique et d'un gaz inflammable brûlant avec une flamme éclairante. Ce gaz, absorbable par le brome, était du butylène présentant probablement la variété qui possède la structure chimique exprimée par la formule

$$C\begin{cases}CH^2\\CH^3\\CH^3\end{cases}.$$

La composition a été établie par des analyses eudiométriques approximatives et par le dosage du brome dans le produit huileux pesant qu'il fournit en s'unissant à cet élément. La petite quantité du liquide éthéré recueilli au commencement de la distillation présentait du triméthyle-carbinol échappé à l'oxydation et de l'acétone ordinaire. La présence de cette dernière substance a été prouvée par l'odeur, le point d'ébullition et la formation des cristaux avec le bisulfite de sodium. Il m'a été impossible de reconnaître si cette acétone se trouvait déjà dans l'alcool employé, malgré sa purification, ou si elle a été formée pendant la réaction même. Toutefois, vu les quantités insignifiantes de ce composé, de butylène et d'acide carbonique, et la proportion considérable du produit acide, il est impossible de douter que

ce dernier ne soit le produit principal et normal de l'oxydation du triméthyle-carbinol.

Le liquide acide, après avoir été saturé avec du carbonate de sodium et concentré par l'évaporation, a été additionné d'acide azotique, jusqu'à réaction acide faible, et précipité par de l'azotate d'argent. Le sel d'argent obtenu a servi pour les analyses, en partie directement, en partie après avoir été préalablement dissous dans l'eau bouillante et cristallisé. La plupart des échantillons de ce sel noircissaient par l'ébullition avec l'eau, ce qui paraît indiquer la présence d'une certaine quantité de formiate. Les dissolutions aqueuses, bouillantes, déposaient par le refroidissement de petites aiguilles opaques, dont l'aspect était différent de celui de l'acétate d'argent. En effet, les combustions et les dosages d'argent, faits avec des échantillons du sel provenant des différentes opérations, ont démontré que ces échantillons contenaient tous de l'acétate et du propionate d'argent, dont les quantités variaient jusqu'à un certain point d'après les conditions de l'expérience :

I. $0^{gr},1949$ du sel précipité ont fourni $0^{gr},1210$ d'acide carbonique, $0^{gr},0420$ d'eau et $0^{gr},1210$ d'argent métallique.

II. $0^{gr},1262$ du sel cristallisé ont donné $0^{gr},0805$ d'acide carbonique, $0^{gr},0285$ d'eau et $0^{gr},0790$ d'argent.

III. $0^{gr},0987$ du sel cristallisé provenant d'une autre opération ont laissé $0^{gr},0620$ d'argent métallique.

IV. $0^{gr},1705$ du sel précipité, obtenu par une oxydation un peu plus prolongée, ont laissé $0^{gr},1902$ d'argent.

Ces nombres donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie $C^{5/2}H^5AgO^2$
C	16,93	17,43	»	»	17,24
H	2,41	2,53	»	»	2,30
Ag	62,08	62,59	62,81	64,04	62,64

L'oxydation des deux alcools pseudohexyliques tertiaires a été conduite de la même manière que celle du triméthyle-carbinol, seulement on a pris dans ces deux cas 4 parties d'eau pour 3 parties de bichromate de potassium et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le caractère de la réaction a été entièrement semblable pour les deux isomères. Pendant l'oxydation, il y a eu un faible dégagement d'acide carbonique et formation d'une petite quantité d'un liquide volatil. Ce dernier, possédant la propriété de se combiner au brome, a passé à la distillation entre 60 et 70° et était probablement de l'hexylène. Outre

cet hydrocarbure et de petites quantités des alcools échappés à l'oxydation, on n'a pas obtenu d'autres produits éthérés. Les portions aqueuses très-acides des liquides distillés ont été saturées exactement par du carbonate de sodium, concentrées par l'évaporation, précipitées par de l'azotate d'argent, chacune en trois fractions. Les six portions du sel ainsi obtenues ne noircissaient pas à l'ébullition avec l'eau. Les fractions provenant du même alcool donnaient à la cristallisation des cristaux identiques; mais les cristaux de trois fractions obtenues avec le méthyle-diéthyle-carbinol étaient complétement différents de ceux de trois autres fractions produites au moyen du propyle-diméthyle-carbinol. Les sels provenant du premier de ces deux alcools formaient de longues aiguilles plates, légères et brillantes, c'est dire qu'elles possédaient tous les caractères extérieurs de l'acétate d'argent, tandis que les sels fournis par l'oxydation du propyle-diméthyle-carbinol cristallisaient en petites aiguilles opaques et réunies en faisceaux.

Les analyses ont confirmé la conclusion qu'on a pu tirer de cette différence d'aspect : les trois fractions du sel engendré par le méthyle-diéthyle-carbinol contenaient tous environ 64 centièmes d'argent, et après avoir été mélangées et cristallisées, ont fourni à la combustion des nombres qui correspondaient exactement à la composition de l'acétate d'argent; les fractions du sel provenant du propyle-dimétyle-carbinol se composaient, au contraire, de propionate et d'acétate d'argent. La première de ces trois dernières fractions s'approchait par sa teneur en argent plus du propionate que de l'acétate; la seconde renfermait des quantités presque égales de ces deux sels, tandis que la dernière fraction, quoique s'approchant de l'acétate, contenait encore une quantité notable de propionate.

I. 0gr,3493 du sel cristallisé (les 3 fractions mélangées) provenant de l'oxydation du méthyle-diéthyle-carbinol ont fourni 0gr,1827 d'acide carbonique et 0gr,0583 d'eau. 0gr,1970 du même sel ont laissé 0gr,1275 d'argent métallique.

II. 0gr,2455 de la première fraction non cristallisée du sel obtenu par l'oxydation du propyle-diméthyle-carbinol ont laissé 0gr,1512 d'argent.

III. 0gr,3498 de la seconde fraction non cristallisée du sel obtenu avec le même alcool ont laissé 0gr,2172 d'argent.

IV. 0gr,0910 de la dernière fraction (troisième fraction) cristallisée du sel préparé avec le même alcool ont donné 0gr,0513 d'acide carbonique, 0gr,0175 d'eau et 0gr,0375 d'argent.

Ces nombres donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour $C^2H^3AgO^2$	$C^5/_2H^4AgO^2$	$C^3H^5AgO^2$
C	14,26	»	»	15,37	14,37	17,24	19,89
H	1,88	»	»	2,13	1,80	2,30	2,76
Ag	64,72	61,59	62,09	63,18	64,67	62,64	59,66

La non-identité de deux alcools pseudohexyliques tertiaires se manifeste donc complétement dans la manière dont ils se comportent à l'oxydation. La différence des produits que fournissent ces deux isomères, malgré leur ressemblance et l'identité des acides engendrés par le propyle-diméthyle-carbinol d'une part, et le triméthyle-carbinol possédant un poids moléculaire notablement moins élevé, de l'autre, me paraît surtout digne d'intérêt.

Il est évident que la nature de l'alcool tertiaire, soumis à l'oxydation, est en relation régulière avec la nature des acides qu'il produit; mais, vu la quantité trop limitée des faits observés jusqu'à présent, il serait prématuré de chercher à les généraliser.

Il me paraît probable que non-seulement la nature, mais aussi les quantités relatives des acides formés, dépendent d'une manière constante de la nature de l'alcool tertiaire soumis à l'oxydation. Cependant la propriété de plusieurs acides gras de se transformer par l'oxydation en leurs homologues inférieurs rendra à peine utile de recourir ici aux essais quantitatifs.

Sur les éthers méthyliques chlorés, par M. A. BOUTLEROW.

Depuis longtemps j'ai émis l'opinion qu'en faisant réagir des combinaisons organo-métalliques du zinc sur les éthers méthyliques chlorés, on obtiendrait des composés appartenant aux séries plus élevées, et, qu'en général, on produirait des synthèses véritables, c'est-à-dire la formation des molécules contenant plus d'atomes de carbone, directement unis l'un à l'autre, qu'il n'y en avait dans des molécules réagissantes, dès qu'on ferait subir à ces dernières des doubles décompositions pendant lesquelles les atomes combinés directement au carbone s'élimineraient et, par conséquent, les équivalents de carbone devenus libres seraient mis en état de réagir entre eux (1). Les faits qui confirment ces idées sont devenus nombreux aujourd'hui; parmi ceux-ci on peut citer ceux qui ont été observés par MM. Lieben et Bauer.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1862, p. 297. — *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 582 (1863).

En faisant réagir du zinc-éthyle sur de l'éther éthylique chloré $C^4H^8Cl^2O$, ces chimistes ont obtenu le composé $C^8H^{18}O$, présentant très-probablement l'éther d'un des alcools butyliques ou pseudobutyliques, tandis que le corps $C^8H^{18}O^3$, qui se forme par l'action du même éther chloré sur l'alcoolate de sodium, sera sans doute la *diéthyline de l'alcool diéthylidénique.*

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O, \quad \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$$

dans lequel

$$C^2H^4 = \left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH \end{matrix}\right. .$$

Les synthèses qu'on effectue ainsi en partant de l'éther éthylique présentent cependant un inconvénient assez grave, c'est qu'il est difficile ou presque impossible, dans plusieurs cas, de prévoir quelle sera la structure chimique du produit obtenu. On peut admettre comme certain, il est vrai, que l'éthyle du zinc-éthyle se met à la place du chlore de l'éther chloré, lorsque ces corps se décomposent mutuellement; mais dans l'état actuel des choses, il est impossible de dire, par exemple, quelle est la position chimique du chlore dans l'éther éthylique bichloré $C^4H^6Cl^4O$. En effet, si l'on admet que cette position est symétrique dans les deux groupes « éthyle, » on aura ici trois cas possibles :

$$\overset{\text{I.}}{\left.\begin{matrix} \left[\left\{\begin{matrix} CHCl^2 \\ CH^2 \end{matrix}\right.\right] \\ \left[\left\{\begin{matrix} CH^2 \\ CHCl^2 \end{matrix}\right.\right] \end{matrix}\right\} O} \qquad \overset{\text{II.}}{\left.\begin{matrix} \left[\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CCl^2 \end{matrix}\right.\right] \\ \left[\left\{\begin{matrix} CCl^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right.\right] \end{matrix}\right\} O} \qquad \overset{\text{III.}}{\left.\begin{matrix} \left[\left\{\begin{matrix} CH^2Cl \\ CHCl \end{matrix}\right.\right] \\ \left[\left\{\begin{matrix} CHCl \\ CH^2Cl \end{matrix}\right.\right] \end{matrix}\right\} O}.$$

Le nombre des cas possibles de structure chimique de ces corps augmente encore beaucoup si l'on considère aussi les cas où la position des atomes de chlore n'est pas symétrique. Il est clair en même temps que chaque variété isomérique de l'éther éthylique bichloré, en échangeant, par exemple, son chlore contre du méthyle, devrait produire une variété particulière de l'éther butylique.

En partant des éthers méthyliques chlorés on n'aurait pas de pareilles difficultés à vaincre, et on aurait pu prévoir chaque fois la structure chimique des produits que ces composés engendreraient en échangeant leur chlore contre des radicaux alcooliques.

Ce sont ces considérations qui m'ont engagé à entreprendre quelques expériences dans la direction indiquée. Malheureusement il y a maintenant déjà trois ans que j'ai rencontré ici, dès le début, des difficultés imprévues, difficultés que je n'ai pas encore réussi à surmonter. En cherchant à préparer l'éther méthylique chloré par le procédé de M. Regnault, je n'ai jamais pu obtenir, malgré toutes les précautions prises, un produit pur et défini ; le liquide obtenu n'avait pas un point d'ébullition fixe et passait à la distillation entre 50 et 145°, tandis que le mercure du thermomètre continuait à s'élever plus ou moins rapidement. En même temps les fractions recueillies entre des températures définies entraient en ébullition, lorsqu'on a essayé de les rectifier au-dessous, et finissaient de distiller au-dessus de ces températures. Les nombreux dosages de chlore ont démontré que la quantité de cet élément, contenue dans les produits en question, croît avec la température de leur ébullition, et que dans la fraction passant vers 105°, elle correspond, en effet, à la formule $C^2H^4Cl^2O$, qui exige 61,73 p. % de chlore. D'ailleurs cette fraction ne présentant qu'une partie insignifiante de toute la masse du produit, on n'a pas eu le droit de la regarder comme un composé pur et défini. Le mode de sa décomposition par l'eau confirmait encore cette manière de voir.

Toutes les fractions obtenues étant chauffées avec de l'eau se décomposaient plus ou moins rapidement en fournissant des solutions très-acides qui renfermaient constamment du dioxyméthylène. La présence de cette dernière substance à odeur caractéristique a été facile à constater à l'aide de la réaction extrêmement sensible et caractéristique de l'eau de baryte (ou de chaux) que j'ai décrite antérieurement. Il me paraît très-probable que le dioxyméthylène se forme ici en vertu de l'équation

$$C^2H^4Cl^2O + H^2O = \left.\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2HCl.$$

Ce corps n'a pas été pourtant le seul produit carboné fourni par la fraction recueillie vers 105°. Cette fraction, comme la plupart des autres, produisait encore constamment de l'acide formique. En même temps la quantité de dioxyméthylène ne correspondait pas exactement à l'équation ci-dessus. On a réussi à la doser en saturant la solution aqueuse acide par le carbonate de calcium, distillant à siccité dans un courant d'air sec et en évaporant le liquide distillé après y avoir ajouté un excès d'ammoniaque. Le résidu desséché de cette évaporation présente de l'hexaméthylénamine pure.

Outre le dioxyméthylène et l'acide formique, dont le dernier aurait

pu être fourni par le composé $C^2H^2Cl^4O$, quelques fractions du produit chloré donnaient encore de l'alcool méthylique.

Il est donc évident qu'avant de pouvoir recourir aux éthers méthyliques chlorés, comme point de départ pour la synthèse d'autres corps plus complexes, on a encore à faire l'étude difficile des conditions dans lesquelles ces éthers peuvent être obtenus à l'état pur.

Sur l'isomérie des acétones, par M. A. POPOFF.

Les chimistes sont aujourd'hui d'accord sur la structure chimique des acétones : on admet que ce sont des radicaux alcooliques

$$C^nH^{2n+1}$$

réunis en une seule molécule par le groupe CO″. Tous les atomes de carbone sont donc ici directement combinés entre eux. Cette manière de voir fait envisager la formation des acétones comme une véritable synthèse et permet de comprendre pourquoi ces corps conservent leur quantité de carbone dans la plupart de leurs métamorphoses. On reconnaît en même temps qu'il doit y avoir pour des acétones des cas nombreux d'isomérie, et que cette isomérie peut dépendre 1° ou de la composition différente des radicaux alcooliques qui se trouvent dans les molécules de ces acétones, 2° ou de l'isomérie de ces radicaux (de la différence de leur structure chimique) lorsque leur composition est la même. Ainsi on aurait trois acétones isomériques $C^5H^{10}O$:

$$\text{I.}\ \left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ CO \\ C^2H^5 \end{array}\right. \qquad \text{II.}\ \left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ CO \\ CH^2(C^2H^5) \end{array}\right. \qquad \text{III.}\ \left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ CO \\ CH(CH^3)(CH^3) \end{array}\right.$$

La première de ces trois substances (*acétone diéthylique*) différerait de la seconde (*acétone méthyle-propylique*) et de la troisième (*acétone méthyle-pseudopropylique*) par les radicaux alcooliques, tandis que la seconde et la troisième acétones, renfermant toutes les deux les radicaux de la même composition, différaient par la structure chimique du radical C^3H^7 (propyle et pseudopropyle ou *méthyle éthylé* et *méthyle diméthylé*).

Ces conclusions découlent directement du principe de la structure chimique, et je crois qu'il est difficile d'avoir des doutes sur la possibilité de l'existence de pareils cas d'isomérie. M. Kolbe admet de plus la possibilité de l'isomérie des acétones qui contiennent des radi-

caux alcooliques identiques sous tous les rapports (1). Il pense que l'acétone méthyle-propylique et l'acétone propyle-méthylique, renfermant toutes deux le propyle normal, ne seraient pas identiques, en raison de la position (chimique) différente des radicaux méthyle et propyle par rapport au groupe (CO)″; il va même jusqu'à indiquer les propriétés par lesquelles ces acétones et leurs analogues différeraient l'une de l'autre, leur mode d'oxydation devant être différent. M. Kolbe pense, en effet, que chaque acétone devrait engendrer en s'oxydant un acide $C^nH^{2n}O^2$, dont le radical serait constitué par l'un des deux radicaux alcooliques que cette acétone renferme et le groupe CO″, tandis que l'autre radical alcoolique se scinderait en produits plus simples. L'acétone méthyle-propylique devrait produire par oxydation, d'après cette manière de voir, de l'acide butyrique; l'acétone propyle-méthylique ne devrait fournir, au contraire, que de l'acide acétique.

Il est vrai que si l'on fait abstraction de la structure chimique des radicaux acides $(C^nH^{2n-1}O)'$, et si l'on considère les acétones comme des combinaisons de ces radicaux avec des radicaux alcooliques $(C^nH^{2n+1})'$, comme l'avait déjà fait Gerhardt, on ne trouve qu'une différence purement *schématique* entre les acétones méthyle-propylique et propyle-méthylique. Elles se présentent alors comme l'*acétyle-propyle* et le *butyle-méthyle* :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^3H^7 \end{matrix}\right\} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ CH^3 \end{matrix}\right\}$$

Sachant, au contraire, que l'acétyle et le butyryle eux-mêmes ne sont que des combinaisons des radicaux méthyle et propyle avec le groupe CO,

$$\left[\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CO \end{matrix}\right.\right]' \quad \text{et} \quad \left[\left\{\begin{matrix} C^3H^7 \\ CO \end{matrix}\right.\right]'.$$

ces acétones deviennent

$$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CO \\ C^3H^7 \end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad \left\{\begin{matrix} C^3H^7 \\ CO \\ CH^3 \end{matrix}\right. ,$$

et leur non-identité peut être acceptée à la condition seulement d'admettre que la manière dont agissent les deux unités du groupe CO″ (affinités extra-radicales de l'atome de carbone) est différente. C'est ce que M. Kolbe accepte en effet, tandis que M. Boutlerow aime mieux

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 102.

penser qu'on n'est pas encore en possession de faits authentiques pouvant justifier cette hypothèse, et que, pour le moment, il convient d'envisager les unités d'affinité de l'atome carbonique comme étant identiques.

Il est aisé de voir que la question ainsi soulevée peut être tranchée par la voie de l'expérience. On n'a qu'à effectuer, par la méthode de M. Freund, la synthèse de deux espèces d'acétones, contenant toutes deux les mêmes radicaux alcooliques, mais en introduisant ces radicaux une fois d'une manière, l'autre fois de la manière inverse. C'est ce que j'ai fait pour l'acétone méthyle-amylique

$$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CO \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right.$$

dont j'ai préparé deux portions en faisant réagir 1° le zinc-méthyle et le chlorure de caproyle, et 2° le zinc-amyle et le chlorure d'acétyle. Dans le premier cas, c'est l'amyle qui a été combiné d'avance avec le groupe CO''; dans le second cas, c'est le méthyle. En étudiant les propriétés de ces liquides, leurs points d'ébullition et les produits de leur oxydation, je me suis convaincu que leur identité est très-probable. Toutefois ils n'ont pas fourni, en s'oxydant, les produits dont il fallait attendre la formation d'après les idées de M. Kolbe.

L'expérience est donc venue infirmer la manière de voir de cet éminent chimiste et a rendu évident qu'on n'a pas le droit, dans l'état actuel de nos connaissances, d'admettre une différence constante entre les deux unités d'affinité extra-radicales de l'atome carbonique.

C'est le résultat de ces recherches que j'ai l'honneur de soumettre à l'attention de la Société chimique.

Ayant égard à la circonstance qu'il peut y avoir des variétés d'isoméries différentes de l'alcool amylique, et voulant être bien sûr que le radical amyle, qu'on allait introduire dans les acétones, était le même dans les deux cas, on a pris comme point de départ, pour la préparation de l'une et de l'autre acétone, une certaine quantité d'alcool amylique rectifié qu'on a convertie en iodure d'amyle. Cet iodure, recueilli à la distillation à 146°, a été partagé en deux portions, dont l'une a été transformée d'abord en mercure-amyle et puis en zinc-amyle par le procédé de MM. Frankland et Duppa, tandis que l'autre portion d'iodure a été réservée pour la préparation du chlorure de caproyle. Pour obtenir ce dernier composé, on a chauffé l'iodure d'amyle avec du cyanure de potassium et de l'alcool ordinaire dans des tubes scellés, on a traité le cyanure d'amyle formé par une solution

alcoolique de potasse et on a décomposé le caproate de potassium formé par l'acide sulfurique. L'acide caproïque, desséché et soumis à la distillation et recueilli à 198°, a été converti en sel de sodium et on a traité ce dernier par l'oxychlorure de phosphore. En ce qui concerne les propriétés et le point d'ébullition du chlorure de caproyle, on a trouvé confirmées les observations de M. Béchamp (1).

On a employé 2 molécules de zinc-méthyle pour 1 molécule de chlorure de caproyle et 2 molécules de zinc-amyle pour 1 molécule de chlorure d'acétyle; on a d'ailleurs procédé de la même manière que le fait M. Boutlerow pour obtenir les mélanges servant à préparer les alcools tertiaires. Les mélanges ont été traités par l'eau immédiatement après leur préparation. Les réactions ont été énergiques et accompagnées d'un dégagement considérable de chaleur. Dans l'un comme dans l'autre cas, on constate le même fait caractéristique : les mélanges se colorent en rouge carmin vif. Cette coloration paraît dépendre de la formation d'une petite quantité d'une certaine substance dont je n'ai pas cherché à déterminer la nature. Les mélanges, décomposés par l'eau et traités par l'acide chlorhydrique pour dissoudre la plus grande partie de l'hydrate d'oxyde de zinc formé, ont fourni à la distillation un liquide huileux incolore ayant une odeur particulière, prononcée, caractéristique et tout à fait identique pour les deux échantillons préparés par des voies différentes. Les acétones, mélangées avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, ont fourni toutes les deux, dans l'espace de quelques jours, des masses cristallines composées de petites écailles blanches et brillantes. Ces cristaux ont été exprimés entre des doubles de papier buvard et décomposés par du carbonate de potassium. On a desséché les acétones mises en liberté sur du carbonate de potassium fondu. Les deux échantillons de provenance différente possédaient la même odeur qu'auparavant, et tous les deux avaient les mêmes propriétés : même point d'ébullition, même densité et même dilatation. A la distillation, ils ont passé pour la plus grande partie à 144° (corrigé) sous la pression de 760 millimètres. On a trouvé à 0°, pour l'acétone préparée avec le zinc-méthyle et le chlorure de caproyle, la densité 0,829, et pour celle qui a été obtenue au moyen du zinc-amyle et du chlorure d'acétyle, la densité 0,828. Le quotient du poids d'un volume déterminé, pris à 0° par le poids du même volume à 100°, a conduit, pour l'un comme pour l'autre échantillon, au nombre 1,116.

(1) *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 135.

La combustion a constaté l'identité de composition de deux échantillons :

I. 0gr,2925 d'acétone, obtenue dans la réaction du zinc-méthyle et du chlorure de caproyle, ont donné 0gr,7881 d'acide carbonique et 0gr,3307 d'eau.

II. 0gr,1962 d'acétone, préparée par l'action du zinc-amyle et du chlorure d'acétyle, ont produit 0gr,5296 d'acide carbonique et 0gr,2226 d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

	I.	II.	Théorie $C^7H^{14}O$.
C	73,48	73,61	73,68
H	12,56	12,58	12,28

Pour oxyder ces acétones on a employé un mélange de 3 parties de bichromate de potassium, 1 partie d'acide sulfurique et 4 parties d'eau, et on a procédé, en général, de la même manière que l'a fait M. Boutlerow pour l'oxydation des alcools tertiaires. Après une ébullition d'environ une heure, pendant laquelle il y a eu un faible dégagement d'acide carbonique, on a distillé et obtenu quelques traces des acétones échappées à la réaction et de fortes quantités de liquides aqueux très-acides ayant une odeur prononcée d'acide valérique. Ces liquides ayant été exactement saturés par le carbonate de sodium et concentrés par l'évaporation, ont été soumis aux précipitations fractionnées (à trois reprises pour chacun) par l'azotate d'argent. Les sels obtenus ne se décomposaient pas par l'ébullition avec de l'eau ; ils ne contenaient donc pas de formiate.

Les combustions qu'on en a faites ont fourni les résultats suivants :

(A) Sels obtenus avec l'acétone préparée au moyen du chlorure de caproyle et du zinc-méthyle.

I. 0gr,2692 de la première fraction ont donné 0gr,2662 d'acide carbonique, 0gr,0096 d'eau et 0gr,1400 d'argent métallique.

II. 0gr,4028 de la moyenne fraction ont fourni 0gr,2828 d'acide carbonique, 0gr,0988 d'eau et 0gr,2305 d'argent.

III. 0gr,2353 de la dernière fraction ont produit 0gr,1435 d'acide carbonique, 0gr,0510 d'eau et 0gr,1436 d'argent métallique.

(B) Sels fournis par l'acétone formée dans la réaction du chlorure d'acétyle et du zinc-amyle.

I. 0gr,2241 de la première fraction ont fourni 0gr,2181 d'acide carbonique, 0gr,0840 d'eau et 0gr,1176 d'argent.

II. 0gr,2032 de la fraction moyenne ont produit 0gr,1829 d'acide carbonique, 0g,0568 d'eau et 0gr,1103 d'argent.

III. 0gr,2462 de la dernière fraction ont donné 0gr,1423 d'acide carbonique, 0gr,0493 d'eau et 0gr,1543 d'argent.

En centièmes :

	A.			B.		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
C	26,97	19,14	16,63	26,55	24,54	15,76
H	4,10	2,70	2,40	4,15	3,10	2,22
Ag	52,00	57,22	61,02	52,48	54,28	62,66

Théorie pour :

$C^5H^9AgO^2$	$C^4H^7AgO^2$	$C^3H^5AgO^2$	$C^2H^3AgO^2$
28,70	24,62	19,89	14,37
4,30	3,59	2,76	1,80
51,67	55,38	59,66	64,67

On voit donc que les nombres obtenus avec les premières et les dernières fractions sont presque les mêmes dans les deux cas, et semblent indiquer la présence des acides valérique et butyrique. Les nombres fournis par les deux fractions moyennes sont, il est vrai, assez différents et correspondent assez bien, pour la première acétone, au propionate, pour la seconde, au butyrate d'argent; mais ces fractions devant présenter des mélanges, on n'a pas le droit d'envisager leur composition centésimale comme une preuve certaine de la présence de l'acide butyrique et de l'acide propionique, et de la différence des acétones elles-mêmes. Toutefois il est évident que les résultats de l'oxydation ne correspondent pas à la manière de voir de M. Kolbe, d'après laquelle il devrait y avoir formation d'acide caproïque et d'acide carbonique pour l'une des deux acétones, d'acide acétique et des produits de décomposition du radical amyle (acide butyrique, ses homologues inférieurs et acide carbonique) pour l'autre.

Pour mieux établir la nature de l'acide le plus complexe et celle de l'acide le plus simple, qui se forment par l'oxydation de l'acétone méthyle-amylique, on a oxydé une certaine quantité de cette acétone formée au moyen du zinc-méthyle et du chlorure de caproyle, et on a préparé, par précipitations fractionnées, plusieurs portions des sels d'argent. Avec la première de ces portions on est arrivé à des nombres assez rapprochés de ceux que la théorie indique pour le valérate, tandis que le dosage d'argent de la dernière fraction a conduit à un résultat correspondant à l'acétate d'argent.

I. $0^{gr},2270$ de la première fraction du sel ont produit $0^{gr},2275$ d'acide carbonique, $0^{gr},0895$ d'eau et $0^{gr},1177$ d'argent.

II. $0^{gr},0789$ de la dernière fraction du sel ont laissé $0^{gr},0511$ d'argent.

En centièmes :

	I.	II.
C	27,33	»
H	4,38	»
Ag	51,85	64,76

Voudrait-on, malgré tous ces résultats, chercher encore une différence entre les produits d'oxydation des deux acétones que j'ai préparées? on ne pourrait alors que supposer (l'acide le plus complexe et l'acide le plus simple étant les mêmes dans les deux cas) que c'est dans les quantités relatives de ces acides ou dans la nature des acides à poids moléculaires intermédiaires qui se produisent, que réside la différence. En effet, les résultats exposés ne répondent pas à la question : Y a-t-il ou non, par l'oxydation de mes acétones, production des acides butyrique et propionique, et les acétones obtenues par des voies différentes se comportent-t-elles d'une manière tout à fait semblable sous ce dernier rapport? Il est d'ailleurs très-problématique qu'on puisse trouver ici une différence quelconque.

Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de l'Université de Kasan, et c'est un devoir pour moi d'exprimer ma reconnaissance à M. le professeur Boutlerow, dont les conseils n'ont cessé de me guider.

Sur la fabrication de l'acide citrique par le citrate de magnésie, par M. PERRET.

On sait que la fabrication de l'acide citrique au moyen du jus de citrons est une opération assez délicate.

Les ressources industrielles de la Sicile et l'absence de procédés pratiques rendent cette fabrication impossible sur les lieux de production mêmes; d'ailleurs, la facilité avec laquelle s'altèrent les jus de citrons, les citrons en nature et les citrates de chaux que l'on a tenté de faire sur place, donne lieu à des pertes très-grandes pour le fabricant anglais, qui fait venir ces divers produits de la Sicile.

Ces considérations, jointes à celle de l'économie qui pourrait résulter de frais de transport beaucoup moindres si l'on arrivait à produire l'acide citrique en Sicile même, m'ont engagé à entreprendre une série de recherches dans cette direction.

Le procédé que j'ai l'honneur de communiquer à la Société m'a donné des résultats tout à fait satisfaisants.

Il consiste dans la fabrication d'un sel trimétallique de magnésie et la transformation de ce sel en un sel bimétallique cristallisable.

Les jus de citron déféqués sont traités directement par un *excès* de magnésie (qui se trouve abondamment en Italie).

Il se forme dans ces conditions un citrate de magnésie *trimétallique* tout à fait insoluble. Ce sel est complétement inaltérable; précipité des jus à chaud, il se présente sous la forme d'une poudre grenue, brillante, criant sous les doigts, très-dense, se séparant avec la plus grande facilité de l'eau qui la mouille, et qui, vue à la loupe, se montre composée d'une masse de petits cristaux prismatiques; cette poudre, débarrassée de l'eau-mère par quelques lavages à froid, ou par un seul lavage, et exprimée, est complétement inaltérable; elle résiste à l'humidité et à la chaleur, pendant fort longtemps, sans se couvrir de moisissures.

On pourrait donc expédier ce sel tel quel, sur les lieux de fabrication de l'acide citrique; mais il est plus avantageux, évidemment, d'accumuler l'acide dans ce sel; et pour cela, je traite un poids donné de citrate trimétallique par une nouvelle quantité de jus de citron, égale à celle qui a servi pour la première opération.

A cet effet, je projette dans le jus chaud le citrate trimétallique par parties; le sel se dissout instantanément.

La solution de sel bimétallique étant ainsi obtenue, je laisse déposer, décante et évapore dans des vases offrant la plus large surface d'évaporation possible, jusqu'à ce que la solution bouillante marque 23° au pèse-sel; puis j'abandonne la liqueur à elle-même. Au bout de 12 heures, il se dépose déjà une abondante cristallisation (qui se continue pendant 10 jours) d'un citrate qui est le citrate bimétallique.

J'ai eu l'honneur d'envoyer à la Société des échantillons de ce sel, préparé comme je viens de l'indiquer et qui, on a pu le voir, cristallise très-nettement.

C'est ce composé, pouvant être fabriqué bien facilement en Sicile même, qui devra être envoyé aux fabricants anglais et français qui s'occupent de la production de l'acide citrique.

En résumé, ma note a pour but de faire connaître :

1° Un nouveau mode d'exploitation de l'acide citrique;

2° La production très-facile d'un citrate de magnésie cristallisé, qu'on n'avait pu obtenir jusqu'à ce jour, et qui a aussi son importance pour la thérapeutique.

J'obtiens les mêmes résultats en faisant usage d'acide citrique et de magnésie ou de sous-carbonate : de telle sorte que pour les usages de la pharmacie il est très-facile de préparer mon citrate cristallisé, dont on peut faire usage pour la limonade dans la proportion de :

Citrate cristallisé	80 gr.
Véhicule édulcoré et aromatisé	350 à 400
Bicarbonate de soude	4

J'obtiens ainsi une limonade qui se conserve très-longtemps.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Points de fusion et points de solidification de quelques alliages, par M. DULLO (1).

Composition des alliages.						Point de fusion.	Point de solidification.
120	part. plomb,	140	part. étain,	120	part. bismuth,	130° C.	112° C.
145	—	145	—	100	—	140	129
150	—	150	—	75	—	150	135
150	—	150	—	50	—	160	150
170	—	180	—	35	—	170	163
210	—	190	—	30	—	180	165
140	—	155	—	»	—	190	180
200	—	185	—	»	—	200	180
200	—	180	—	»	—	210	180
240	—	150	—	»	—	220	180
207	—	194	—	»	—	180	180

En général, il est à remarquer que le point de fusion d'un alliage n'est pas en rapport avec les proportions des métaux qui entrent dans sa composition. L'alliage de 150 parties de plomb, 150 parties d'étain et 50 parties de bismuth (proportions qui correspondent sensiblement à 6 atomes de plomb, 12 atomes d'étain et 1 atome de bismuth) est un de ceux qui se solidifient le plus régulièrement, c'est-à-dire qu'aucun des métaux qui entrent dans sa composition ne cristallise séparément par le refroidissement et que l'alliage reste parfaitement homogène.

(1) *Deutsche illustr. Gew. Zeit.*, n° 21, 1865.

On peut remarquer que le point de solidification des cinq derniers alliages du tableau ci-dessus est constant à 180°. Quand on fond ces alliages, puis qu'on les laisse refroidir, de petits cristaux se forment déjà à 220, 210, 200° ou 190°, suivant leur composition, et lorsque la température de l'alliage est descendue jusqu'à 180°, toute la masse se solidifie. Il est à remarquer que pendant tout le temps que dure la solidification, la température se maintient à 180°, et le mercure du thermomètre ne recommence à descendre qu'après que les dernières portions de l'alliage se sont solidifiées.

Un autre alliage restant très-homogène, et dont la température ne varie pas pendant tout le temps que dure la solidification, est celui qui se compose de 207 parties de plomb et de 291 parties d'étain (2 équiv. de plomb pour 5 équiv. d'étain). Cet alliage fond à 180° et se solidifie exactement à la même température.

Dans ces deux alliages, qui sont ceux qui possèdent les propriétés les plus avantageuses, les différents métaux sont unis dans des rapports atomiques, ce qui semblerait prouver que pour obtenir un bon alliage il faut prendre en considération le poids atomique des métaux qui doivent le composer. Il est hors de doute que de pareils alliages, qui restent si homogènes pendant la solidification, posséderont aussi des propriétés précieuses que n'auront pas d'autres alliages moins homogènes. Cette question est certainement d'un grand intérêt pour la fabrication des caractères d'imprimerie et de quelques produits analogues, et elle mérite d'être étudiée sérieusement.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'antozone, par M. OSANN (1).

Les vapeurs qui accompagnent la combustion lente du phosphore ont été envisagées par certains chimistes comme étant de l'acide phosphoreux; M. Schœnbein les regarde comme de l'azotite d'ammoniaque, tandis que M. Meissner y voit de l'*antozone*. L'auteur, dans le but d'éclaircir ce point, a fait passer ces vapeurs dans des solutions d'azotate d'argent ammoniacal et dans des solutions alcalines d'oxyde de plomb; dans le premier cas, il a obtenu un précipité noir; ce précipité ren-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 55. 1865. N° 9.

ferme en moyenne 97,28 d'argent pour 2,72 d'oxygène; cette composition répond à la formule Ag^3O. L'auteur avait d'abord pensé que l'oxygène renfermé dans ce précipité était de l'ozone qui, ayant des affinités plus puissantes que l'oxygène normal, avait déplacé ce dernier dans l'oxyde d'argent; mais la nature oxydante de l'ozone a fait revenir l'auteur sur cette idée, et il a plutôt attribué la formation de ce corps à une action désoxydante telle qu'en produit l'antozone. Il a alors repris ses expériences, et a fait passer les mêmes vapeurs d'abord dans une solution alcaline d'acide pyrogallique pour retenir l'ozone, puis une fois, dans un petit flacon de Woolf contenant un peu d'eau, une autre fois dans une solution ammoniacale d'azotate d'argent; dans ce dernier cas, le même précipité a été obtenu quoique toute l'ozone ait dû être absorbée par l'acide pyrogallique.

L'eau du flacon de Woolf qui avait séjourné avec les vapeurs provenant du phosphore fut agitée avec de la teinture bleuie de gaïac; celle-ci fut instantanément décolorée; la même chose est arrivée avec l'azotite d'ammoniaque et avec l'eau oxygénée, mais beaucoup plus lentement avec cette dernière, quoiqu'elle fût très-concentrée; aussi l'auteur n'hésite-t-il pas à admettre que dans son expérience la décoloration est dûe à l'azotite d'ammoniaqne, et que c'est par conséquent à la formation de ce corps qu'il faut attribuer les vapeurs que l'on observe lors de la combustion lente du phosphore.

Combinaison de l'oxychlorure de sélénium avec quelques chlorures métalliques, par **M. Rud. WEBER** (1).

L'oxychlorure de sélénium (composé correspondant à l'acide sélénieux et renfermant du sélénium, du chlore et de l'oxygène), préparé par l'auteur en faisant réagir le chlorure de sélénium sur l'acide sélénieux sec, peut se combiner avec plusieurs chlorures métalliques et forme avec eux des composés cristallisés. Jusqu'à présent l'auteur n'a encore examiné que les plus importants de ces oxychlorures doubles, qui sont ceux à base de bichlorure d'étain, de bichlorure de titane et de perchlorure d'antimoine.

Oxychlorure de sélénium et bichlorure d'etain.—Si à du bichlorure d'étain on ajoute goutte à goutte de l'oxychlorure de sélénium, le mélange s'échauffe fortement, et si le chlorure d'étain reste en excès, le liquide se sépare en deux couches : la couche inférieure constitue le composé

(1) *Monatsbericht der Koen. Academ. von Berlin.* Avril 1865. — *Journal für praktische Chemie*, t. xcv, p. 145.

stanno-sélénieux, la partie supérieure est du chlorure d'étain libre. Par le refroidissement, le nouveau composé qui a pris naissance se concrète en une masse cristalline; l'excès de chlorure d'étain, qui renferme encore en dissolution une petite quantité d'oxychlorure, peut alors être décanté facilement. — Les cristaux d'oxychlorure double sont blancs, demi-transparents, assez fusibles et très-déliquescents; ils sont complétement solubles dans l'eau; leur analyse conduit à la formule :

$$SnCl^2 + 2\,SeClO.$$

D'après l'analyse ils renferment pour 100 parties :

Sélénium	26,58
Etain	19,93
Chlore	48,06
	94,57

Oxychlorure de sélénium et chlorure de titane. — L'oxychlorure de sélénium se combine de la même manière avec le chlorure de titane; la combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur assez intense; le produit qui prend naissance cristallise par le refroidissement. Pour le débarrasser de l'excès de chlorure de titane qui y adhère encore, on peut le placer sur une brique desséchée, à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique ou de la chaux vive, et recouvrir le tout d'une cloche. Lorsqu'il est bien sec, ce composé se présente sous forme d'une poudre jaune qui ne fume pas au contact de l'air, mais que l'humidité décompose rapidement. L'eau ne le dissout pas complétement; on obtient un résidu blanc insoluble; la chaleur le décompose, il se forme une certaine quantité d'acide titanique. La composition de ce corps peut être représentée par la formule :

$$TiCl^2 + 2\,SeClO.$$

D'après une analyse il renferme sur 100 parties :

Titane	9,33
Sélénium	30,06
Chlore	54,44
	93,83

Oxychlorure de sélénium et perchlorure d'antimoine. — Le perchlorure d'antimoine forme, avec l'oxychlorure de sélénium, une combinaison analogue aux précédentes. Ce produit cristallise en fines aiguilles blanches qu'on peut purifier de la même manière que le sel de titane.

Ces aiguilles sont assez fusibles et très-déliquescentes, leur formule est

$$SbCl^5 + 2\,SeClO.$$

Elles contiennent :

Sélénium	16,95 p. %
Antimoine	25,95 —
Chlore	53,63 —
	96,53 p. %

Sur l'action de l'acide chlorhydrique sur l'amidure de zinc, par M. H. PELTZER (1).

On sait qu'il est difficile d'établir des formules rationnelles pour les combinaisons d'ammoniaque avec les chlorures et les sels oxygénés métalliques. Il n'est pas probable qu'il existe des ammoniums métalliques, et les formules de ce genre sont compliquées et n'expliquent pas les propriétés chimiques des composés.

Si ceux-ci renferment véritablement de l'ammoniaque ou de l'ammonium, on peut s'attendre à ce que les amidures métalliques leur donnent naissance directement. La comparaison des combinaisons obtenues par l'addition directe d'acide à l'amidure métallique, avec les composés ammoniacaux formés par le procédé ordinaire, ferait voir s'ils sont isomériques et si l'ammoniaque y exerce des fonctions différentes.

On aurait peut-être ainsi à distinguer deux séries de corps que l'on confond jusqu'à présent.

En faisant agir de l'acide chlorhydrique gazeux desséché sur de l'amidure de zinc, l'auteur a constaté qu'il ne se forme pas le composé ammoniacal qui pourrait être considéré comme du chlorure de zinc-ammonium. L'amide est décomposée, fixe de l'hydrogène, et il se produit un sel double de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium.

Cette expérience ne résout cependant pas la question, car la réaction pourrait avoir les deux phases suivantes (ce qui toutefois ne paraît pas probable à l'auteur) :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}Zn\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + (HCl)^2 = \left.\begin{matrix}Zn\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2H^2Cl^2 = \left.\begin{matrix}Zn\\ H^6\end{matrix}\right\}Az^2Cl^2.$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}Zn\\ H^6\end{matrix}\right\}Az^2Cl^2 + (HCl)^2 = (H^4AzCl)^2, ZnCl^2.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 52. [Nouv. sér., t. LVIII.] Avril 1865.

L'amidure de zinc a été préparé au moyen du procédé décrit par M. Frankland, en faisant passer de l'ammoniaque sèche dans une dissolution éthérée de zinc-éthyle.

L'ammoniaque n'a pas d'action sur le mercure-éthyle, même à une température élevée. Elle n'agit pas davantage sur l'iodure de mercure-éthyle.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Séparation du plomb et du bismuth, par M. J. NICKLÈS (1).

On ne connaît pas encore de procédé permettant de séparer facilement le plomb du bismuth. La ressemblance qui existe entre ces deux métaux est en effet tellement grande, qu'ils se comportent à peu près de la même manière à l'égard des différents réactifs Toutefois, une exception doit être faite à l'égard des combinaisons que M. Nicklès a fait connaître récemment, savoir : l'acide bromo-thallique et ses sels (2).

En effet, lorsque les bromo-thallates sont purs et exempts de chlorures ou de bromures en excès ; ils n'exercent pas d'action sur les sels de plomb, tandis qu'ils donnent avec les sels de bismuth un précipité blanc, très-abondant, de bromo-thallate de bismuth, qui est soluble dans le sel ammoniac en dissolution concentrée.

Les différentes dissolutions plombiques qui ont été essayées avec les bromo-thallates alcalins conservent leur limpidité, sauf toutefois l'acétate basique de plomb, qui donne lieu à un trouble opalin plus ou moins notable, suivant la concentration du liquide.

L'innocuité des autres sels de plomb est, en général, si complète, qu'on peut se servir de ceux-ci pour reconnaître si les bromo-thallates alcalins sont purs ou s'ils contiennent un mélange de chlorure ou de bromure alcalin, attendu que dans ce dernier cas le plomb est précipité à l'état de chlorure ou de bromure de plomb.

Etant donc donnée une dissolution limpide contenant un sel de plomb ainsi qu'un bromo-thallate alcalin pur, il suffit d'y verser un sel de bismuth pour obtenir aussitôt la réaction signalée. Tout le

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4ᵉ sér., t. II, p. 218.

(2) *Comptes rendus*, 21 mars 1864, p. 537.

bismuth se trouve dans le précipité; de sorte qu'on peut, dans cette réaction, entrevoir un moyen de séparation, sinon même un moyen de dosage de ce métal.

Le chloro-thallate d'ammonium se comporte comme les bromo-thallates. M. Nicklès donne la préférence à ces derniers parce qu'ils sont moins altérables que le chloro-thallate; celui-ci, en effet, jaunit rapidement au soleil en se recouvrant de TlO^3.

Mais les uns et les autres peuvent servir à distinguer promptement le bismuth du plomb, à condition d'être exempts de chlorures libres.

Quant à savoir si ces nouveaux sels pourront servir à séparer exactement les deux métaux, de façon à permettre un dosage, c'est là une question que l'auteur soumet à ceux qui possèdent assez de thallium pour faire les essais nécessaires.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques dérivés de la glycérine, par MM. W. PFEFFER et R. FITTIG (1).

MM. Borsche et Fittig ont observé que le chlorure d'acétone bichloré (*dichloracétonchlorid*) $C^3H^4Cl^4$, traité par le sodium, donne de l'allylène; il était intéressant de savoir si les isomères de ce corps produiraient la même réaction. On obtient un des ces isomères en faisant absorber le chlore par la chlorhydrine du glycide de M. Reboul; en rectifiant le produit chloré, on recueille un liquide bouillant à 164°, d'une densité égale à 1,496, insoluble dans l'eau et ayant pour composition $\text{-C-}^3H^4Cl^4$; ce corps se distingue d'un autre isomère découvert par M. Cahours, le chlorure de propylène bichloré bouillant vers 130°. Ces différents isomères se distinguent très-nettement les uns des autres par l'action de l'alcool ammoniacal. Tandis que le chlorure dérivé de l'acétone ne donne, même en présence d'un excès d'ammoniaque, que de l'isopropylène trichloré, le dérivé chloré du glycide fournit, en outre du sel ammoniac, une base chlorée ayant pour composition $\text{-C-}^6H^7Cl^4Az$. Cette base constitue un liquide dense, très-alcalin, insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Pour la distiller, il faut

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. I, p. 82.

avoir recours à la vapeur d'eau, car seule elle se décompose. L'auteur la représente par la formule rationnelle

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^3H^3Cl^2 \\ C^3H^3Cl^2 \\ H \end{matrix} \right. ;$$

son mode de formation est représenté par les équations :

$$C^3H^4Cl^4 + AzH^3 = C^3H^3Cl^3 + AzH^4Cl$$
$$2C^3H^3Cl^3 + 3AzH^3 = (C^3H^3Cl^2)^2AzH + 2AzH^4Cl;$$

elle présente donc la même constitution que la *dibromallylamide* de M. Simpson

$$(C^3H^4Br)^2AzH,$$

que M. Reboul a aussi obtenue par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la dibromhydrine du glycide.

Le chlorhydrate de la nouvelle base $C^6H^7Cl^4Az,HCl$ cristallise en aiguilles solubles dans l'eau, et se combine au chlorure de platine en formant des cristaux radiés rouges solubles dans l'eau bouillante.

Soumis à l'action du sodium, le chlorure dérivé du glycide fournit, par une réaction très-violente, du gaz allylène; seulement ce gaz est accompagné d'un autre, non absorbable par une solution cuivreuse et dont l'auteur n'a pas encore déterminé la nature, tandis que le chlorure dérivé de l'acétone donne, dans les mêmes circonstances, de l'acétylène pur.

Le gaz dégagé par le sodium du chlorure dérivé du glycide, recueilli dans du brome, s'y combine et le produit de la combinaison ne bout qu'à 137-140° et présente cependant exactement la composition du dibromure d'allylène; peut-être se forme-t-il dans ce cas un isomère de l'allylène, non susceptible de former une combinaison cuivrique.

La dichlorhydrine du glycide elle-même, soumise à l'action du sodium, se comporte de même; on peut préparer de l'allylène par ce moyen.

Sur l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoyle, par M. H. LIMPRICHT (1).

MM. Schischkoff et Rosing ont reconnu, en 1858, qu'en chauffant le chlorure de benzoyle avec du perchlorure de phosphore à 200° C., il se forme un composé $C^7H^5Cl^3$; l'auteur reprend cette étude et opère de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 55. [Nouv. sér., t. LVIII.] Avril 1865.

la manière suivante : On fait chauffer à 180° C., dans des tubes scellés pendant quarante-huit heures, du chlorure de benzoyle avec du perchlorure de phosphore dans la proportion d'une molécule de l'un pour une de l'autre; le mélange reste incolore et il se forme peu d'acide chlorhydrique. En soumettant le liquide résultant à la distillation fractionnée, on obtient les produits suivants : un peu d'acide chlorhydrique, de l'oxychlorure de phosphore, du perchlorure de phosphore et du chlorure de benzoyle indécomposés, et les trois combinaisons ayant pour formules :

$$C^7H^5Cl^3, C^7H^4Cl^4 \text{ et } C^7H^3Cl^5.$$

La combinaison $C^7H^5Cl^3$, purifiée par de nombreuses distillations, est un liquide bouillant de 216 à 218° C. Il est limpide, très-réfringent, a une odeur particulière rappelant celle du chlorure de benzoyle, répand un peu de fumée à l'air, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Sa densité est 1,61 à 13° C. L'eau à la température ordinaire le décompose lentement; à la longue il se forme des cristaux, qui sont probablement de l'acide benzoïque. Chauffé pendant huit jours avec de l'eau à 100° C. dans des tubes scellés, il ne se forme que peu d'acide benzoïque; mais entre 140 et 150° C. la décomposition se termine en quelques heures.

L'équation suivante rend comtpe de cette réaction :

$$C^7H^5Cl^3 + 2H^2O = C^7H^6O^2 + 3HCl.$$

Le composé $C^7H^4Cl^4$ est un liquide bouillant vers 250° C.; il se forme en petite quantité, a la même odeur que la combinaison décrite plus haut, et se comporte aussi avec les dissolvants comme celle-ci. Les produits recueillis de 244 à 246° C. ont une densité de 1,74; ceux bouillant entre 246 et 248° C. ont une densité de 1,76. Chauffé avec de l'eau, dans un tube scellé, entre 140 et 150° C., il se décompose au bout de quelque temps en acide chlorhydrique et acide benzoïque chloré :

$$C^7H^4Cl^4 + 2H^2O = C^7H^5ClO^2 + 3HCl.$$

MM. Kolbe et Lautemann (1) ont déjà obtenu un composé de la formule $C^7H^4Cl^4$, en soumettant à la distillation un mélange d'acide salicylique et de perchlorure de phosphore. Ce corps bout à 260° C. Sa densité est 1,51, et il cristallise facilement. Les cristaux fondent à 30° C. Décomposé par l'eau à 150° C., il forme de l'acide chlorhydrique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxv, p. 195.

et de l'acide salylique chloré. MM. Kaemmerer et Carius (1) ont fait connaître également un composé liquide $C^7H^4Cl^4$, bouillant à 235° C. L'auteur pense que le composé qu'il décrit lui-même est isomérique avec le premier et, probablement, identique avec le second.

Le résidu des distillations fractionnées, qui ont fourni les deux combinaisons précédentes, renferme encore le composé $C^7H^3Cl^5$. Il bout au-dessus de 310° C. C'est un liquide épais, jaunâtre et qui ne se forme qu'en petite quantité.

Sur l'acide isobutyrique, par **M. MORKOWNIKOFF** (2).

Partant de ce point de vue que les acides $C^nH^{2n}O^2$ renferment un radical C^nH^{2n+1} uni au groupe

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O,$$

et qu'il existe deux radicaux propyliques isomériques, le propyle

$$\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2\\CH^2\end{matrix}\right.$$

et le pseudo-propyle

$$CH\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.;$$

l'auteur a pensé qu'il devait exister un *acide isobutyrique*, renfermant le radical pseudo-propyle. Cet acide doit dériver d'un *alcool isobutylique* inconnu ou du cyanure de pseudo-propyle

$$[CH(CH^3)^2]CAz.$$

C'est de ce dernier corps que l'auteur est parti; il le prépare en se servant soit de l'alcool pseudo-propylique obtenu par M. Friedel en faisant réagir l'hydrogène sur l'acétone, soit de l'iodure propylique obtenu par M. Simpson en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'iodure d'allyle; cet iodure est en effet de l'iodure de pseudo propyle, ainsi que l'auteur s'en est assuré. Cet iodure, chauffé dans un tube fermé avec de l'alcool et du cyanure de potassium, donne du cyanure pseudo-propylique bouillant à 80° (le butyronitrile de M. Dumas bout à 108°). Ce cyanure, chauffé avec de la potasse, dégage de l'ammoniaque et il se forme un sel de potasse dont l'acide bout à 152° et possède l'odeur

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 158.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 107.

de l'acide butyrique de la fermentation (celui-ci bout, d'après M. H. Kopp, à 157°). Ces deux acides ne sont pas identiques, mais isomériques, comme le montrent leurs points d'ébullition et ceux des cyanures propyliques dont ils dérivent; d'autres caractères se joignent à ceux-ci pour établir cette isomérie.

Le sel de chaux de l'acide butyrique est moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; l'inverse a lieu pour l'isobutyrate de chaux. Ce dernier cristallise en longues aiguilles prismatiques, tandis que le butyrate normal cristallise en lamelles minces.

Le butyrate d'argent normal se dépose de sa solution bouillante en aiguilles, tandis que l'isobutyrate d'argent se dépose en lamelles qui présentent au microscope la forme de prismes aplatis, à base carrée.

L'isobutyrate d'éthyle ressemble au butyrate, mais son point d'ébullition (112°) est un peu inférieur.

Sur quelques produits d'oxydation des corps gras, par M. A. E. ARPPE (1).

L'étude des produits d'oxydation des corps gras est toujours compliquée de difficultés sérieuses, dont la principale est la séparation ou l'isolation de ces produits. Récemment, M. Wirz s'est occupé de cette question, mais, malgré tous ses efforts, il n'est pas toujours parvenu à se procurer des produits purs; sa méthode de séparation était basée sur une précipitation partielle. M. A. E. Arppe a suivi une autre méthode qui paraît donner des résultats plus exacts et qui repose sur la différence de solubilité des produits dans l'eau et dans l'éther.

En effet, l'acide sébacique et l'acide azélaïque sont peu solubles dans l'eau et très-solubles dans l'éther; l'acide subérique est difficilement soluble dans tous les deux dissolvants; l'acide adipique est facilement soluble dans les deux; enfin l'acide succinique se dissout aisément dans l'eau et difficilement dans l'éther.

Les produits d'oxydation peuvent se diviser en corps gazeux, en produits liquides de la formule ($C^nH^nO^4$) bouillant au-dessous de 300°, et en corps solides et cristallisables de la formule $C^nH^{n-2}O^8$; au nombre de ces derniers sont les acides sébacique, azélaïque, subérique, adipique, lipique, succinique et oxalique. En outre, il se forme quelquefois un corps huileux renfermant de l'acide nitrocaprylique et dont la présence gêne beaucoup la purification des autres produits.

Quand on évapore la solution acide obtenue en traitant le corps

(1) *Acta societatis scientiarum fennicae*. Helsingfors 1864, t. VIII.

gras par l'acide azotique, les acides subérique, azélaïque et sébacique se séparent d'abord, les acides adipique et succinique cristallisent plus tard en mamelons. Le mélange de ces cristaux est traité à plusieurs reprises par l'eau et par l'éther jusqu'à ce que les acides soient isolés et dans un état de pureté suffisant.

Les produits d'oxydation correspondant aux formules générales $C^nH^nO^4$ et $C^nH^{n-2}O^8$ forment les deux séries suivantes, qui sont reliées entre elles par l'acide nitrocaprylique.

	$C^nH^nO^4$		$C^nH^{n-2}O^8$
Acide acétique	$n = 4$	Acide oxalique	$n = 4$
— propionique	$n = 6$	— malique	$n = 6$
— butyrique	$n = 8$	— succinique	$n = 8$
— valérianique	$n = 10$	— pyrotartrique	$n = 10$
		— (lipique)	
— caproïque	$n = 12$	— adipique	$n = 12$
— œnanthylique	$n = 14$	— pimélique	$n = 14$
— caprylique	$n = 16$	— subérique	$n = 16$
— pélargonique	$n =$	— azélaïque	$n = 18$
— caprique	$n = 20$	— sébacique	$n = 20$

Acide nitrocaprylique : $C^{16}H^{15}(AzO^4)O^4$.

L'auteur a examiné surtout les produits de l'oxydation des corps gras suivants : 1° cire des abeilles, blanc de baleine, acide stéarique, beurre de muscade; 2° acide oléique brut renfermant des acides palmitique et stéarique, huile d'olive, huile d'amande, huile de laurier et de croton; 3° huile de ricin ; 4° huile de lin.

On sait que ces corps renferment des acides correspondant aux formules générales :

1° $C^nH^nO^4$; 2° $C^nH^{n-2}O^4$; 3° $C^nH^{n-2}O^6$; 4° $C^nH^{n-4}O^4$.

Acide sébacique. — On peut préparer cet acide en faisant bouillir pendant longtemps du blanc de baleine avec une égale quantité d'acide azotique moyennement concentré (d'une densité inférieure à 1,20). L'action est terminée quand le blanc de baleine ne se solidifie plus par le refroidissement. En soumettant alors le liquide à la distillation, les produits d'oxydation distillent avec l'excès d'acide et, par une évaporation ménagée, fournissent une masse cristalline qu'on débarrasse de l'huile qui y adhère en la faisant recristalliser dans l'eau. Les cristaux sont séchés, fondus et pulvérisés, puis épuisés par l'éther jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien ; le résidu consiste en acide subérique, tandis que l'éther retient l'acide sébacique, qu'on obtient, par des cristallisations successives à l'état de pureté, sous forme de paillettes cris-

tallines et brillantes. L'acide sébacique ainsi que l'acide subérique se trouvent encore parmi les produits d'oxydation de la cire des abeilles et de l'acide stéarique.

L'acide sébacique fond entre 127 et 128° ; sa composition est exprimée par la formule $C^{20}H^{18}O^{8}$.

Acide azélaïque. — Laurent, Bromeis, Wirz et Buckton ont déjà décrit cet acide sous différents noms. On le prépare facilement au moyen de l'huile de ricin qu'on traite à une douce chaleur par de l'acide azotique d'une densité de 1,2 à 1,3; pour 1 partie d'huile, il faut employer 2 parties d'acide qu'on ajoute par petites portions. On chauffe pendant toute une journée, on enlève alors les corps huileux, on remplace l'acide azotique évaporé par une nouvelle quantité d'acide et on chauffe encore pendant 12 heures. Outre l'acide azélaïque, il se forme encore quelques produits huileux qu'on en sépare; pour chasser l'acide, on concentre la dissolution à plusieurs reprises, en ajoutant chaque fois une quantité d'eau convenable. Finalement on obtient une masse cristalline blanche qu'on purifie d'abord par des lavages à l'eau froide, puis par des dissolutions et cristallisations successives dans l'éther et dans l'eau bouillante.

L'acide azélaïque pur se présente sous forme de grandes paillettes ou d'aiguilles cristallines fondant à 106°, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles, au contraire, dans l'eau bouillante, l'éther et l'alcool. Cet acide est volatil, néanmoins, pendant la sublimation, il se décompose en partie; il brûle avec une flamme éclairante, sans laisser de résidu. Quoique sa réaction ne soit que faiblement acide, il chasse l'acide carbonique de ses combinaisons; sa formule est $C^{18}H^{16}O^{8}$.

Les sels que cet acide forme avec les alcalis ou avec les terres alcalines sont solubles dans l'eau, tandis que ceux qu'il forme avec les métaux proprement dits sont presque tous insolubles; tous sont décomposés par les acides azotique ou chlorhydrique. Avec les sels solubles, le chlorure de calcium fournit un précipité cristallin, le chlorure de fer un précipité rouge brique, le sulfate de cuivre un précipité bleu verdâtre; une solution étendue d'azélaïate d'ammoniaque se trouble quand on la chauffe avec du chlorure de baryum.

L'acide sulfurique ne noircit l'acide azélaïque que sous l'influence d'une température élevée : il se dégage de l'acide sulfureux.

Azélaïate de potasse $C^{18}H^{14}O^{8}K^{2} + 4\ HO$. — Cristallise en fines aiguilles, d'une dissolution neutre de l'acide dans le carbonate de potasse; il perd son eau à 100°.

Azélaïate de soude $C^{18}H^{14}O^{8}Na^{2} + 2\ HO$. — Se forme dans les mêmes

circonstances que le sel de potasse; il cristallise en paillettes ou en feuillets transparents et brillants dont la forme n'a pu être définie.

Azélaïate acide de soude $C^{18}H^{14}O^8Na^2 + C^{18}H^{15}O^8Na$. — Ce sel se forme en présence d'un excès d'acide : il se dépose en cristaux grenus qui, par leur agglomération, forment une masse solide.

Azélaïate de baryte. — Quand on neutralise une solution chaude de l'acide par de l'eau de baryte, on obtient un précipité grenu et cristallin de la composition $C^{18}H^{14}O^8Ba^2 + C^{18}H^{15}O^8Ba$, qui, lavé à l'eau bouillante, fournit le sel $C^{18}H^{14}O^8Ba^2$. Quand on fait bouillir de l'acide azélaïque avec du carbonate de baryte, le composé $C^{18}H^{15}O^8Ba$ se dépose sous forme d'une poudre blanche très-pesante.

Azélaïate de strontiane $C^{18}H^{14}O^8Sr^2 + 4\,HO$. — S'obtient en dissolvant du carbonate de strontiane dans de l'acide azélaïque; c'est une poudre lourde, soluble dans l'eau bouillante.

Azélaïate de chaux $C^{18}H^{14}O^8Ca^2$. — Il prend naissance quand on fait bouillir l'acide avec de l'hydrate de chaux, ou bien quand on précipite l'azélaïate d'ammoniaque par le chlorure de calcium. C'est une poudre cristalline très-fine qui est moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

Azélaïate de magnésie $C^{18}H^{14}O^8Mg^2 + 6\,HO$. — S'obtient de la même manière que les sels précédents; il forme des mamelons cristallins et soyeux.

Azélaïate d'alumine $C^{18}H^{16}O^8 + Al^2O^3$. — Précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, qui se forme quand on décompose le sel ammoniacal par une solution d'alun.

Avec les oxydes métalliques, l'acide azélaïque forme des sels de la formule générale $C^{18}H^{14}O^8M^2$; ils sont presque tous peu solubles et présentent des colorations caractéristiques. Ainsi les sels de manganèse et de cobalt sont roses, le sel de cuivre est bleu verdâtre, le sel de chrome vert foncé, le sel de nickel vert pomme; le sel de protoxyde de fer est blanc, tandis que le sel de peroxyde est rouge brique; les sels de zinc, de cadmium, d'argent, de plomb, de bismuth et de mercure sont blancs.

Azélaïate d'ammoniaque. — L'acide azélaïque cristallisé, traité à chaud par une solution concentrée d'ammoniaque, donne naissance à une fine poudre cristalline, d'une réaction acide, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'eau, dont la composition peut être représentée par la formule $C^{18}H^{15}O^8,AzH^4$.

Azélaïate d'éthyle ou éther azélaïque. — Quand on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique concentrée

d'acide azélaïque, on obtient, après évaporation de l'excès d'alcool, un liquide huileux, incolore, limpide, d'une odeur éthérée, plus léger que l'eau et brûlant avec une belle flamme sans laisser de résidu. Il a pour formule : $C^{26}H^{24}O^8$ ou $C^{18}H^{14}O^8,C^8H^{10}$ (azélaïate d'éthyle).

Azélaïate de méthyle. — On l'obtient par un procédé analogue au précédent. C'est un liquide un peu jaunâtre ayant à peu près les mêmes propriétés que l'éther azélaïque. Sa composition est

$$C^{22}H^{20}O^8 \quad \text{ou} \quad C^{18}H^{14}O^8,C^4H^6.$$

Acide subérique. — Les résidus difficilement solubles dans l'eau, obtenus pendant la préparation de l'acide sébacique et de l'acide azélaïque, peuvent servir à l'extraction de l'acide subérique. A cet effet on les traite par l'éther, on évapore jusqu'à fusion de l'acide et on reprend le résidu de l'évaporation par l'eau bouillante. Ce traitement, plusieurs fois répété, fournit de l'acide subérique pur, cristallisé en longues aiguilles ou en tablettes qui paraissent appartenir au système hexagonal. Cet acide fond à 140°; entre 150 et 160°, il se sublime en se décomposant en partie; sa formule est

$$C^{16}H^{14}O^8.$$

Les principaux sels que l'acide subérique forme avec les alcalis et les oxydes métalliques, sont les suivants :

Subérate de potasse $C^{16}H^{12}O^8K^2$. — Cristallise en aiguilles ou en paillettes transparentes.

Subérate de soude $C^{16}H^{12}O^8Na^2 + HO$. — Se dépose en mamelons d'une solution exactement neutre.

Subérate acide de soude $C^{16}H^{13}O^8Na$. — Se forme quand on traite une solution de carbonate de soude par un excès d'acide subérique.

Subérate de baryte $C^{16}H^{12}O^8Ba^2$. — Se forme par la réaction du chlorure de barium sur le subérate d'ammoniaque. Les sels de strontiane et de chaux peuvent se préparer d'une manière analogue.

Subérate de magnésie $C^{16}H^{12}O^8Mg^2 + 6HO$. — L'hydrate de magnésie humide et fraîchement précipité se dissout dans l'acide subérique; par la concentration, le sel cristallise en mamelons, qui sont tout aussi solubles dans l'eau froide que dans l'eau bouillante et insolubles dans l'alcool.

Les autres sels métalliques s'obtiennent, soit par double décomposition soit en dissolvant directement les oxydes hydratés dans l'acide. Presque tous sont insolubles et diversement colorés : le sel de manganèse est d'un rose pâle, le sel de cuivre d'un vert d'herbe, les sels

d'argent et de plomb sont blancs, etc.; leur composition correspond à la formule générale

$$C^{16}H^{12}O^{8}Me^{2}.$$

Subérate d'ammoniaque. — En saturant l'acide pur par l'ammoniaque et en évaporant avec précaution, on obtient des tablettes brillantes, assez grandes, très-solubles dans l'eau, mais beaucoup plus difficilement solubles dans l'alcool, et qu'on peut chauffer jusqu'à 100° sans qu'elles perdent de leur poids. Ces cristaux fondent à 120°; à une température encore plus élevée, ils se décomposent en abandonnant des vapeurs d'eau et de l'ammoniaque; par le refroidissement, la masse fondue fournit une matière cristalline possédant une réaction acide et qui est probablement identique avec l'acide *subéramique* de Gerhardt.

Acide pimélique. — Malgré toutes les descriptions minutieuses qu'en ont faites Laurent, Bromeis, Radcliff, Marsh (1) et Wirz, qui admettent tous, pour cet acide, la composition $C^{14}H^{12}O^{8}$ et lui assignent un point de fusion entre 114 et 134°, il n'existe pas d'acide pimélique parmi les produits d'oxydation des corps gras. On n'a qu'à fondre la masse cristalline qu'on avait considérée comme étant de l'acide pimélique et à la traiter par l'éther froid pour se convaincre qu'elle n'est qu'un mélange d'acide subérique et d'acide adipique.

Acide adipique. — Laurent assigne à cet acide la formule $C^{12}H^{10}O^{8}$ et place son point de fusion à 130°, tandis que Bromeis le représente par la formule $C^{12}H^{11}O^{8}$ et indique 145° pour son point de fusion.

L'acide sébacique pur peut servir à la préparation de l'acide adipique. A cet effet, on le fait bouillir avec de l'acide azotique jusqu'à ce qu'on obtienne un mélange acide se dissolvant facilement dans l'eau; on chasse l'excès d'acide azotique par l'évaporation, et par des cristallisations successives on élimine l'acide succinique, qui est le plus soluble; enfin on fond le produit, on le pulvérise et on l'épuise par l'éther froid; on obtient ainsi de l'acide adipique pur. On pourrait aussi se servir des produits d'oxydation facilement solubles dont on a déjà éliminé les acides sébacique, azélaïque et subérique.

L'acide adipique forme des cristaux brillants, cassants, feuilletés ou prismatiques; il fond à 148° et se volatilise presque sans décomposition; il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'analyse conduit à la formule

$$C^{12}H^{10}O^{8}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 121.

L'acide adipique se combine avec les bases et engendre des sels dont les plus intéressants sont :

Adipate de potasse $C^{12}H^8O^8K^2 + C^{12}H^9O^8K$. — Cristaux transparents.

Adipate de soude $C^{12}H^8O^8Na^2 + 4HO$. — Cristaux blancs facilement solubles dans l'eau.

Adipate de baryte $C^{12}H^8O^8Ba^2$. — Poudre blanche, cristalline.

Adipate de chaux $C^{12}H^8O^8Ca^2 + 2HO$. — Précipité blanc, lourd, cristallin.

Adipate de cuivre $C^{12}H^8O^8Cu^2$. — Précipité vert, insoluble dans l'eau.

Adipate d'argent $C^{12}H^8O^8Ag^2$. — Poudre fine, blanche, presque insoluble.

Adipate de plomb $C^{12}H^8O^8Pb^2$. — Petites aiguilles transparentes, insolubles dans l'eau.

Adipate d'ammoniaque. — C'est de tous les sels que forme l'acide adipique celui qui cristallise le plus facilement. L'auteur a obtenu des cristaux ayant jusqu'à 10 millimètres de long et 5 millimètres de large; ces cristaux appartiennent au système monoclinoédrique.

Quand on chauffe l'adipate d'ammoniaque jusqu'à 130 ou 140°, il abandonne de l'eau et de l'ammoniaque, puis il fond et brunit. Le résidu, traité par l'éther, fournit une substance cristalline d'une saveur légèrement acide, soluble dans l'eau, qui est probablement l'*adipinamide*. Ce produit fond entre 160 et 165°; à une température élevée, il brunit; chauffé avec un alcali, il abandonne de l'ammoniaque.

Adipate d'éthyle (*éther adipique*). — En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique bien desséché à travers une solution alcoolique d'acide adipique, on obtient ce corps sous forme d'une huile incolore, d'une odeur aromatique, bouillant à 145° sans décomposition; l'ammoniaque ne le décompose pas.

Acide lipique. — Quoiqu'il résulte de plusieurs travaux tout récents que l'acide lipique de Laurent n'est que de l'acide succinique impur, M. Wirz a classé encore cet acide parmi les produits d'oxydation de l'acide oléique; les caractères qu'il lui assigne sont aussi ceux de l'acide succinique pur, et en outre, les écarts entre les résultats de son analyse et les nombres théoriques sont tellement grands, qu'il est permis de considérer l'existence de l'acide lipique comme très-problématique.

Comme l'acide sébacique ($C^{20}H^{18}O^8$) fournit, par son oxydation, de l'acide adipique ($C^{12}H^{10}O^8$), il est possible que l'acide azélaïque

$$(C^{18}H^{16}O^8)$$

produise un corps de la formule $C^{10}H^{8}O^{8}$; cependant tous les essais faits dans ce but ont donné des résultats négatifs.

Acide nitrocaprique ou *nitrocaprylique.* — Le corps huileux non volatil signalé par M. Wirz peut être préparé en quantités assez notables au moyen du blanc de baleine; il est alors d'un jaune pâle, tandis que celui que l'on extrait des autres matières grasses est brun et quelquefois rougeâtre. En purifiant le produit brut par l'eau bouillante, on obtient un liquide sirupeux d'une odeur légèrement rance et d'une saveur amère; l'analyse de ce produit conduit à la formule

$$C^{20}H^{19}AzO^{4}O^{4}.$$

Nitrocaprate d'éthyle (*éther nitrocaprique*). $C^{20}H^{18}AzO^{4},C^{4}H^{5},O^{4}$ se sépare sous forme d'une huile épaisse quand on traite une solution alcoolique de l'acide par un courant de gaz chlorhydrique; cette huile, purifiée, possède une odeur aromatique et éthérée.

Les sels que forme l'acide nitrocaprique constituent généralement des corps résineux dont la composition n'est pas constante; le sel d'argent seul a été examiné plus particulièrement.

L'azotate d'argent en excès produit, dans une solution ammoniacale de l'acide, un précipité jaune, floconneux, qui brunit rapidement. Quand la solution est étendue et que l'acide se trouve en excès, on obtient un sel qui ne contient que 30 à 32 p. $^0/_0$ d'argent, tandis que le nitrocaprate d'argent doit en contenir 33,33 p. $^0/_0$. L'auteur attribue cette différence à la présence, dans l'acide nitrocaprique employé, d'un acide huileux dont la composition ne diffère que fort peu de celle de l'acide nitrocaprique lui-même.

Le mélange de ces deux acides, sous l'influence des alcalis, se colore en rouge foncé ou en brun; de cette solution les acides séparent une huile verte qui se décompose lentement, et que l'acide azotique attaque avec énergie et convertit en une huile jaunâtre.

L'acide nitrocaprique (impur), chauffé à 140°, reste tout à fait incolore; à 160°, il devient rouge et commence à dégager des bulles gazeuses; il entre en ébullition à 190° et ne se décompose qu'à une température rouge. Dans ce cas il reste un résidu spongieux de charbon, et il distille une huile brune d'une forte odeur ammoniacale.

**Sur les produits de décomposition de quelques résines,
par MM. H. HLASIWETZ et L. BARTH (1).**

Jusqu'à présent on ne connaît pas encore suffisamment le mode de formation et la nature chimique des résines. Cependant les produits de la décomposition de ces résines permettent souvent de découvrir la présence de principes déjà connus, car ces produits sont loin d'être tous des corps nouveaux ou non encore préparés; seulement on n'a pas toujours observé leur formation dans ces conditions.

Les auteurs ont déjà publié, il y a quelque temps, les résultats de leurs recherches sur la résine de gaïac et la résine galbanum (2). Récemment ils viennent de soumettre au même traitement le benjoin, le sang-dragon et l'aloès. Pour obtenir des quantités un peu notable de produits, ils ont dû opérer sur 1 kilogr. au moins de résine à la fois. Cette quantité a été partagée en huit portions (de 125 gr. chacune) qui ont été fondues avec 3 fois leur poids de potasse caustique. On procède de la manière suivante : La potasse solide est introduite avec un peu d'eau dans une grande capsule en argent et chauffée jusqu'à complète dissolution; on ajoute alors la résine, elle fond peu à peu et forme bientôt avec l'alcali une masse homogène que surnage une écume épaisse; il se dégage des vapeurs d'une odeur aromatique, la résine est oxydée, en même temps une grande quantité d'hydrogène est mise en liberté. Quand le dégagement gazeux commence à diminuer, on interrompt l'opération. Après le refroidissement, on ajoute à cette masse environ 4 fois son poids d'eau, puis de l'acide sulfurique jusqu'à rendre la solution acide. Il se sépare alors une certaine quantité d'une matière résineuse dont le volume varie selon la nature de la matière première employée. Le liquide neutralisé, débarrassé de la résine et filtré, est secoué avec de l'éther, la solution éthérée évaporée à siccité, le résidu repris par l'eau et précipité par de l'acétate de plomb. Ce précipité, lavé et délayé dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré; la liqueur filtrée et évaporée fournit finalement un corps cristallisé. Pour obtenir un produit bien pur, il est quelquefois nécessaire de répéter le traitement par l'acétate de plomb et par l'hydrogène sulfuré.

1. *Benjoin.* — Le benjoin convenablement purifié, et soumis au trai-

(1) *Sitzungsber. der Wiener Academie*, t. LI, p, 160; *Chemisches Centralbl.*, t. X, p. 577.

(2) Voir le *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. III, p. 203 (1865).

tement que nous venons de décrire, fournit une masse cristalline (*a*) un peu colorée. La liqueur claire, séparée du précipit plombique, a été également traitée par l'hydrogène sulfuré, puis évaporée ; elle a laissé déposer de l'acide benzoïque ainsi qu'une deuxième combinaison qu'on a pu extraire au moyen du sulfure de carbone. Le sulfure de carbone est chassé par la distillation ; le résidu est repris par un peu d'eau et débarrassé d'une certaine quantité du corps *a* par une nouvelle précipitation par l'acétate de plomb. Le liquide qui surnage ce précipite renferme le nouveau produit, qui est un acide ; on le purifie facilement en le traitant par de l'hydrate cuivrique récemment précipité ou du carbonate de cadmium. Il se forme des sels qui cristallisent facilement ; en les décomposant par l'hydrogène sulfuré, on peut isoler l'acide, qui se sépare sous forme de cristaux incolores qu'on obtient à l'état de pureté par une nouvelle cristallisation.

Les cristaux appartiennent au système monoclinoédrique, ce sont des prismes courts. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther ; leur réaction est fortement acide. Cet acide décompose facilement les carbonates ; il peut être distillé, du moins en partie ; chauffé à 100°, il perd toute son eau de cristallisation ; à 210°, il fond, et par le refroidissement se prend de nouveau en une masse cristalline. Les sels métalliques ne sont pas précipités par cet acide, il ne réduit pas l'oxyde de cuivre dans une solution alcaline ; avec le chlorure de fer, il produit une faible coloration brune. Sa formule est $C^7H^6O^3 + H^2O$.

Sel de baryum $C^7H^5BaO^3 + 1/2\ H^2O$. — Aiguilles plates et brillantes obtenues en saturant l'acide par du carbonate de baryte.

Sel de chaux $C^7H^5CaO^3$. — Fines aiguilles groupées en étoiles, très-solubles dans l'eau.

Sel de zinc. — Il cristallise facilement en beaux cristaux larges et feuilletés.

Sel de cadmium $C^7H^5CdO^3 + 3\ H^2O$. — Il forme de beaux cristaux monoclinoédriques isomorphes avec le sulfate de chaux.

Sel de plomb $C^7H^5PbO^3 + H^2O$. — En saturant une dissolution bouillante de l'acide par du carbonate de plomb, ce sel cristallise par le refroidissement en belles paillettes irisées, semblables à l'acide benzoïque et qui, desséchées, présentent l'éclat de l'argent.

Sel de cuivre $C^7H^5CuO^3 + 3\ H^2O$. — Ce sel se dépose en jolies aiguilles vertes de la solution de l'acide saturée par de l'hydrate d'oxyde cuivrique. Il s'altère quand on le fait bouillir avec de l'eau ; dans ce cas, il se forme probablement un sel basique.

Sel d'argent $C^7H^5AgO^3 + 2H^2O$. — Il se dépose rapidement sous forme de paillettes brillantes quand on sature la solution de l'acide par de l'oxyde d'argent humide. Il fond à une douce chaleur; à une température un peu élevée, il se décompose en abandonnant de l'argent métallique.

La formule de cet acide est la même que celle de l'acide salicylique et de l'acide oxybenzoïque, ainsi que de l'acide *paraoxybenzoïque* décrit par MM. Saytzeff et Fischer (1). Ses propriétés et ses caractères sont exactement les mêmes que ceux de l'acide paraoxybenzoïque; il existe seulement une différence entre les sels de cadmium des deux acides : le paraoxybenzoate de cadmium cristallise en grands rhomboèdres bien distincts renfermant 2 atomes d'eau, tandis que le sel formé par le nouvel acide forme des cristaux monoclinoédriques renfermant 3 atomes d'eau.

En soumettant le nouvel acide à la distillation sèche, on obtient une huile qui se solidifie déjà dans le col de la cornue, tandis qu'il reste un résidu brun, spongieux. Les cristaux sont imprégnés d'un liquide qui est, sans aucun doute, de l'alcool phénylique. D'après M. Saytzeff, l'acide paraoxybenzoïque, pendant sa fusion, dégage aussi l'odeur de l'acide phénique et se décompose en partie, quand on le sublime, en acide carbonique et acide phénique. Les cristaux, desséchés entre des doubles de papier et dissous dans l'eau bouillante, dans laquelle ils sont moins solubles que l'acide primitif, fournissent, par le refroidissement, une masse cristalline qui présente la même composition que l'acide dont ils dérivent.

Quand on ajoute à une solution froide et étendue de l'acide, de l'eau saturée de brome, on obtient immédiatement un précipité blanc floconneux insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool étendu, qui l'abandonne par évaporation sous forme de longues aiguilles. Ce corps est fusible, il cristallise par le refroidissement et peut être distillé sans altération. L'analyse conduit à la composition de l'*alcool phénylique tribromé.* Sa formation peut s'expliquer par l'équation :

$$C^7H^6O^3 + 6\,Br = C^6H^3Br^3O + 3\,HBr + CO^2.$$

La masse cristalline *a*, obtenue par la décomposition du sel de plomb, contenait encore des traces d'acide benzoïque qu'on a pu éliminer par le sulfure de carbone. Elle fut dissoute ensuite dans l'eau bouillante et laissa un résidu insoluble (*b*) qu'on sépara. La solu-

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1864, p. 1 et 4.

tion purifiée par le charbon, ou mieux par le sulfure de plomb, puis concentrée, laissa déposer de petits cristaux prismatiques ayant tous les caractères de l'*acide protocatéchique* que les auteurs avaient extrait de la résine de gaïac. Cependant l'analyse donna des nombres correspondant à la formule $C^{14}H^{12}O^7$, ce qui porterait à croire que ces cristaux renferment encore un autre corps que l'acide protocatéchique. Quand on décompose une dissolution bouillante de cet acide par de l'acétate de plomb, qu'on ajoute aussi longtemps que le précipité blanc se redissout, on obtient par évaporation un sel de plomb en beaux cristaux incolores; ce sel a toutes les propriétés du protocatéchate de plomb; seulement lorsqu'on le dissout dans l'acide acétique étendu et qu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfurique, on n'obtient pas d'acide protocatéchique pur, mais bien un corps qui paraît être une combinaison de cet acide avec un composé de la formule $C^7H^6O^4$.

Le corps (*b*), qu'on a obtenu comme résidu soluble, n'a pu être analysé parce qu'on ne disposait que d'une très-petite quantité de matière; il est très-peu soluble, cependant on a pu le faire cristalliser d'une solution alcoolique faible. Avec le chlorure de fer, il donne une belle coloration rouge; en général, ce corps a beaucoup d'analogie avec un produit de décomposition de la berbérine décrit par MM. Hlasiwetz et Gilm, et qui paraît être un homologue de l'acide opianique. Outre ces trois substances, il trouve encore de la pyrocatéchine parmi les produits de décomposition du benjoin. Les auteurs ont constaté sa présence dans les eaux-mères, d'où l'acide paraoxybenzoïque avait cristallisé.

En résumé, 500 grammes de résine ont fourni environ 28 grammes de l'acide $C^{14}H^{12}O^7$, 6 à 8 grammes d'acide paraoxybenzoïque, 3 grammes de pyrocatéchine et 10 à 12 grammes d'acide benzoïque. Ces quantités sont assez notables, surtout si l'on considère que pendant le traitement par la potasse et la saturation de la masse fondue, au moins la moitié de la résine se sépare sans avoir été attaquée.

II. *Sang-dragon.* — Deux variétés de cette résine furent soumises à l'essai; les résultats des diverses expériences différaient sensiblement. Ainsi, dans un traitement on obtint, comme principal produit de décomposition, de l'acide paraoxybenzoïque; dans un autre cas, ce fut de la phloroglucine. Dans un troisième essai, 500 grammes de résine purifiée fournirent près de 40 grammes de phloroglucine brute, 20 grammes d'acide benzoïque et de petites quantités d'acide oxalique. Enfin, une résine donna, outre une grande quantité de phloro-

glucine, des traces de l'acide $C^{14}H^{12}O^7$ et une petite quantité d'un nouveau corps (c). Dans le premier cas, où l'acide paraoxybenzoïque prédominait, la masse cristalline brute, telle qu'on l'obtint des extraits par l'éther, fut dissoute dans l'eau et traitée par l'acétate de plomb; le précipité fournit l'acide $C^{14}H^{12}O^7$ dont nous avons déjà parlé, ainsi que de petites quantités du corps donnant une coloration rouge avec le perchlorure de fer. Du liquide surnageant le précipité on put extraire de l'acide paraoxybenzoïque, de l'acide benzoïque et de la phloroglucine; la nature de tous ces produits fut soigneusement constatée par l'analyse et par leurs réactions.

Le corps c, obtenu dans le dernier essai, se trouvait dans les eaux-mères, d'où la phloroglucine et l'acide benzoïque avaient cristallisé. Il est très-soluble dans l'eau, sa saveur est faiblement amère, sa réaction neutre; les sels métalliques ne le précipitent pas; avec le chlorure de fer il produit une belle coloration bleue qui ne persiste pas. A chaud, il réduit la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, ainsi que la solution d'azotate d'argent. Ce corps est fusible et paraît se sublimer; par le refroidissement il cristallise. Les auteurs n'en obtinrent que des quantités trop faibles pour pouvoir l'analyser; il a probablement pour formule

$$\left.\begin{matrix} C^7H^4O^2 \\ H,C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2,$$

et serait, par conséquent, l'éther de l'acide protocatéchique.

III. *Aloès.*—M. Hlasiwetz opéra sur de l'aloès de Socotora, qui se dissout complétement dans l'eau bouillante. Pendant la fusion avec la potasse, l'effervescence fut très-vive; l'extrait éthéré de la masse fournit à un certain degré de concentration une cristallisation assez notable d'acide paraoxybenzoïque. De 500 grammes d'aloès on a pu retirer 34 grammes de cet acide, dont il fut facile de constater l'identité avec celui extrait du benjoin et du sang-dragon.

L'acide paraoxybenzoïque a une telle tendance à cristalliser, qu'au bout de quelques jours les eaux-mères n'en retenaient plus que des traces. Dans ces eaux-mères on a pu constater la présence de l'acide oxalique, ainsi que d'un autre corps que M. Hlasiwetz reconnut être de l'orcine et qu'il isola en distillant les eaux-mères. Vers la fin de la distillation, on obtint un corps huileux qui cristallisa bientôt en larges feuillets solubles dans l'eau bouillante. Par le refroidissement cette solution laissa déposer des aiguilles qui furent recueillies, exprimées entre des doubles de papier et soumises à la distillation sèche. L'eau de cristallisation se dégagea d'abord, bientôt après il distilla une huile

LA RÉSINE DE GAÏAC	LE SANG-DRAGON	LE BENJOIN	LA RÉSINE DE GALBANUM	L'ALOÈS
renferme :	renferme :	renferme :	renferme :	renferme :
$C^{20}H^{26}O^{2}$ ac. gaïacique.	$C^{20}H^{20}O^{2}$ (?) (résine soluble dans l'éther d'après M. Johnston).	$C^{35}H^{34}O^{7}$ (?) $C^{20}H^{44}O^{4-5}$ (?) $C^{15}H^{40}O^{2-5}$ (?) } Résines. $C^{23}H^{20}O^{6}$ ac. benzo-cinnam. $C^{7}H^{6}O^{2}$ ac. benzoïque.	$C^{20}H^{26}O^{3}$ (?) résine. $C^{10}H^{16}$ huile de galbanum (gomme).	$C^{17}H^{16}O^{7}$ aloïne. $C^{15}H^{16}O^{7}$ ac. aloérésinique.
—	—	—	—	—
Donne par la distillation sèche :	*Donne par la distillation sèche :*	*Donne par la distillation sèche :*	*Donne par la distillation sèche :*	*Donne par la distillation sèche :*
$C^{19}H^{22}O^{3}$ pyrogaïacine. $C^{8}H^{10}O^{2}$ créosol. $C^{7}H^{8}O^{2}$ gaïol. $C^{5}H^{8}O$ gaïacène.	$C^{8}H^{8}$ métastyrol. $C^{7}H^{8}$ toluol. $C^{7}H^{6}O^{2}$ ac. benzoïque.	$C^{7}H^{6}O^{2}$ ac. benzoïque. $C^{6}H^{6}O$ alcool phénylique.	$C^{20}H^{30}O$. $C^{6}H^{4}O^{2}$.	$C^{8}H^{12}O^{3}$ aloïsol.
—	—	—	—	—
Oxydée par la potasse :	*Oxydé par la potasse :*	*Oxydé par la potasse :*	*Oxydée par la potasse :*	*Oxydé par la potasse :*
$C^{9}H^{10}O^{3}$. $C^{7}H^{6}O^{4}$ ac. protocatéchique.	$C^{14}H^{12}O^{7}$ { ac. paraoxybenzoïq. / ac. protocatéchique. $C^{9}H^{8}O^{5}$ (?). (C'est le corps donnant une coloration rouge avec le chlorure de fer.) $C^{7}H^{6}O^{2}$ ac. benzoïque. $C^{7}H^{6}O^{3}$ ac. paraoxybenzoïque. $C^{7}H^{6}O^{4}$ ac. protocatéchique. $C^{6}H^{6}O^{3}$ phloroglucine.	$C^{14}H^{12}O^{7}$. $C^{9}H^{8}O^{5}$ (?). $C^{7}H^{6}O^{2}$ ac. benzoïque. $C^{7}H^{6}O^{3}$ ac. paraoxybenzoïque. $C^{7}H^{6}O^{3}$ ac. protocatéchique. $C^{6}H^{6}O^{2}$ ac. oxyphénique.	$C^{6}H^{6}O^{2}$ résorcine.	$C^{7}H^{8}O^{2}$ orcine. $C^{7}H^{6}O^{3}$ ac. paraoxybenzoïque.

qui se prit en masse, et il resta dans la cornue une petite quantité d'un résidu brun. Les 500 grammes d'aloès fournirent de 10 à 11 grammes de ce produit pur, qui avait tous les caractères de l'orcine. L'analyse conduisit à la formule G^7H^8O^2; les cristaux retiennent, en outre, une molécule d'eau de cristallisation.

Le tableau précédent donne un aperçu des principes composant quelques résines et des produits de leur décomposition.

Sur l'acide amido-cinnamique et le carbostyryle, par M. F. BEILSTEIN (1).

M. Kopp, en faisant agir une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide nitro-cinnamique, a obtenu une base organique; M. Chiozza, par l'action d'une solution aqueuse, a obtenu, au contraire, un corps indifférent, le *carbostyrylè* G^9H^9AzO, qu'il a considéré comme dérivant, par une action secondaire, d'un *acide amido-cinnamique* $\text{G}^9H^9Az\text{O}^2$ différant de l'acide nitro-cinnamique par la substitution de AzH^2 à $Az\text{O}^2$. Ce carbostyryle présente par sa composition de l'analogie avec la coumarine

$$\text{G}^9H^6\text{O}^2.$$

La préparation du carbostyryle par l'action du sulfure d'ammonium réussit difficilement; c'est pourquoi l'auteur a engagé M. Kuhner à essayer l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'acide nitro-cinnamique. L'action est très-facile, et par l'évaporation de la solution on obtient une bouillie cristalline qui constitue un chlorure double d'acide amido-cinnamique et d'étain, d'où l'on retire aisément le chlorure d'acide amido-cinnamique en précipitant l'étain par l'hydrogène sulfuré. Enfin, en traitant ce chlorure par l'oxyde d'argent, on obtient l'*acide amido-cinnamique* pur. Cet acide est très-instable; les alcalis le décomposent en produisant généralement une résine jaune. Le chlorure de cet acide, traité par l'acide sulfurique, donne du sulfate d'acide amido-cinnamique cristallisable en gros cristaux brillants.

La résine qui se forme par l'action des alcalis sur l'acide amido-benzoïque a probablement pour composition $2\text{G}^9N^9Az\text{O}^2 - H^2O$; soumise à la distillation sèche, elle donne un sublimé de carbostyryle

$$\text{G}^{18}H^{16}Az^2\text{O}^3 = 2\text{G}^9H^7Az\text{O} + H^2O.$$

La réduction des corps nitrés se fait, en général, plus facilement par

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 1.

l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique que par celle du sulfure d'ammonium; et cette voie est la seule bonne à suivre, lorsque le corps dérivé par réduction est décomposable par les alcalis. L'auteur a déjà recommandé ce moyen de réduction dans d'autres circonstances.

Le carbostyryle est très-stable, sublimable, indécomposable par l'acide sulfurique étendu, même à la température de 200°. L'acide azoteux ne paraît pas donner avec lui une réaction très-nette; le produit devrait être de la coumarine; et l'action du même agent sur l'acide amido-cinnamique doit donner naissance à de l'acide coumarique

$$\underset{\text{Acide amido-cinnamique.}}{\mathrm{C^9H^7(AzH^2)O^2}} + \mathrm{H^2O} = \underset{\text{Acide coumarique.}}{\mathrm{C^9H^9O^3}} + \mathrm{AzH^3}$$

Sur l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide hippurique, par M. M. HERMANN (1).

M. Erlenmeyer avait annoncé, il y a quelques années, que l'acide hippurique se transformait par l'action de l'hydrogène naissant en glycocolle et en essence d'amandes amères; l'auteur reprend cette étude, qui a des rapports avec les recherches analogues qu'il a publiées sur l'acide benzoïque.

On traite l'acide hippurique en dissolution aqueuse par l'amalgame de sodium en maintenant le mélange acide au moyen d'acide chlorhydrique. Il se forme de l'alcool benzylique $C^{14}H^7O,HO$ qu'on extrait en rendant la dissolution alcaline et en l'épuisant avec de l'éther; on obtient ainsi un liquide huileux, dense, qui, soumis à la distillation, fournit l'alcool benzylique. L'aldéhyde doit naturellement prendre naissance lorsque le dégagement d'hydrogène est insuffisant (2).

La masse résineuse qui reste après qu'on a chassé l'alcool benzylique par la distillation renferme une combinaison cristalline blanche $C^{28}H^{14}O^4$ qui se forme également, ainsi que l'auteur l'a fait voir précédemment, lorsqu'on traite l'acide benzoïque par l'hydrogène naissant.

Le résidu épuisé par l'éther renferme encore un acide particulier, qu'on isole en acidifiant avec de l'acide chlorhydrique et traitant de nouveau par l'éther. Cet acide renferme, outre les éléments de l'acide hippurique, 4 atomes d'hydrogène.

La masse qui a cédé ces différents composés contient du glycocolle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 335. [Nouv. sér., t. LVII.] Mars 1865.

(2) L'auteur pense que ce procédé est assez économique pour qu'on puisse l'employer à la préparation industrielle de l'essence d'amandes amères.

On voit donc que l'hydrogène naissant transforme l'acide hippurique pour la majeure partie en glycocolle et en acide benzoïque. Ce dernier subit les transformations dues à l'action de l'hydrogène naissant; une plus faible portion d'acide hippurique s'assimile directement 4 atomes d'hydrogène.

CHIMIE ANIMALE ET CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Action de l'hypermanganate de potasse sur l'albumine, par M. Victor SUBBOTIN (1).

Le débat intéressant entre MM. Béchamp et Staedeler (ce dernier ayant déclaré erronés et controuvés les résultats annoncés par le premier) et le désir d'examiner plus attentivement les produits de l'action de l'hypermanganate de potasse sur l'albumine, ont engagé l'auteur à reprendre ce sujet.

L'expérience fut faite dans une cornue communiquant avec un bon appareil réfrigérant. Dans une première expérience, dans laquelle l'alcali fut successivement saturé par de l'acide sulfurique, 8gr,4 d'albumine sèche (70 gr. de blanc d'œuf), exigèrent 30gr,2 de Mn^2O^7,KO; rapport = 1 : 3,5 : dans une seconde expérience, après avoir constaté qu'il ne se formait point d'urée, l'alcool fut saturé par un courant d'acide carbonique, pour pouvoir déterminer ce que devenait le soufre de l'albumine; 15gr,6 d'albumine exigèrent 51 grammes de Mn^2O^7; rapport = 1 : 3,2.

La température pendant la réaction fut maintenue entre 50 et 60° C. Les produits volatils qui passèrent à 50° consistaient surtout en eau, ayant une faible réaction acide, et sentant distinctement l'essence d'amandes amères et la valéraldéhyde.

Elle réduisait l'azotate d'argent; cependant cette réduction n'était point nette; mais comme les combinaisons $C^nH^{2n}O$ prennent naissance dans l'oxydation de l'albumine par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il est extrêmement probable qu'elles se forment également dans l'oxydation de l'albumine par Mn^2O^7,KO.

Le liquide restant dans la cornue fut filtré, évaporé au bain marie et épuisé par l'alcool, qui laissa comme résidu du sulfate de potasse. Le soufre de l'albumine se transforme en acide sulfurique, qui se re-

(1) *Chemisches Centralblatt*, 5 août 1865, n° 38, p. 593.

trouve en combinaison avec la potasse (et en partie aussi avec de l'ammoniaque). $15^{gr},6$ d'albumine fournirent $0^{gr}824$ d'acide sulfurique, quantité qui ne diffère que de $0^{gr},6$ de celle calculée théoriquement d'après la proportion du soufre (1,6 p. $^0/_0$) contenu dans l'albumine.

$15^{gr},6$ d'albumine renferment $0^{gr},25$ de soufre, correspondant à $0^{gr},167$ d'acide sulfurique.

L'extrait alcoolique ayant été concentrée et abandonné, se transforme en un magma cristallin, constitué, après séparation d'une eau-mère syrupeuse, par de fines aiguilles, réunies en houppes qui, examinées attentivement, ne renfermaient *pas trace d'urée*.

La matière cristalline, additionnée de quelques gouttes d'acide azotique, fut distillée dans une petite cornue presque jusqu'à siccité. Il passa un liquide acide dans lequel on put reconnaître la présence d'une trace d'acide acétique. Le résidu solide de la cornue, délayé avec de l'eau bouillante, saturé par de la craie, filtré, concentré et additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, fournit, par refroidissement, une cristallisation d'acide benzoïque entremêlée d'une certaine quantité de cristaux de salpêtre. L'acide benzoïque fut dissous dans l'éther, isolé, fondu à 120-121°, et converti en benzoate de baryte cristallisé, qui fut analysé.

24 grammes d'albumine fournirent $0^{gr},374$ d'acide benzoïque = 1,55 p. $^0/_0$.

Le produit sirupeux, d'un brun jaunâtre, très-soluble dans l'eau, fut séparé par des traitements successifs par l'éther (*a*), l'alcool absolu froid (*b*) et bouillant (*c*), et enfin par l'eau (*d*) en quatre substances.

Le produit, soluble dans l'éther (*a*) (qui n'était qu'en faible proportion), constitue un liquide orangé, oléagineux, d'une odeur pénétrante et d'une saveur aromatique. Il présente quelque analogie avec la matière obtenue par M. N. Runge en traitant par l'eau le produit de la réaction de l'amalgame de sodium sur le chlorure benzoïlique. Dans l'expérience où l'alcali fut saturé par un courant d'acide carbonique ce produit orange ne fut pas trouvé, mais à sa place l'éther avait dissous une substance d'une odeur désagréable rappelant celle des combinaisons butyliques.

Les produits, solubles dans l'alcool froid (*b*) ou bouillant (*c*), séchés à 100°, sont deliquescents. Ils renferment de l'azote et de la potasse.

L'azotate d'argent produit dans la solution aqueuse de (*b*), bien plus abondante que (*c*), un précipité d'un blanc jaunâtre, qui rougit à l'air, renferme 42,25 p. $^0/_0$ d'argent, et se dissout facilement dans une lessive alcaline faible en donnant une solution brune.

La substance (*d*), insoluble dans l'éther et dans l'alcool, desséchée 100°, constitue une matière d'un brun-jaunâtre, translucide, qui devient dure et cassante. Elle n'est point déliquescente à l'air et se laisse pulvériser.

Calcinée sur une lame de platine, elle se boursoufle beaucoup, se charbonne rapidement et répand l'odeur de corne brûlée; elle se consume finalement sans donner de flamme et ne laisse qu'un résidu à peine appréciable, ayant une réaction alcaline et consistant en carbonate de potasse, le corps contient une forte proportion d'azote, à en juger d'après les résultats obtenus par la calcination de la substance avec du potassium (réaction de Lassaigne).

Le chlorure de platine produit, dans la solution aqueuse de (*d*), un précipité jaune qui, au microscope, ne laisse point reconnaître d'octaèdres.

M. Subbotin résume ainsi les résultats de ses expériences.

1° Pour oxyder 1 partie d'albumine, il suffit de 3,2 à 3,5 d'hypermanganate de potasse;

2° L'oxydation donne des produits semblables à ceux obtenus par la réaction de MnO^2 ou Cr^2O^6,KO et l'acide sulfurique sur l'albumine;

3° L'acide benzoïque et les combinaisons du benzoyle constituent une proportion notable des produits d'oxydation;

4° Contrairement à l'opinion de M. Béchamp, des acides volatils de la série $\text{C}^nH^{2n}\text{O}^2$ se rencontrent parmi les produits d'oxydation;

5° Tout le soufre de l'albumine passe à l'état d'acide sulfurique;

6° Le produit sirupeux contient au moins 3 substances différentes *a*, *b* + *c* et *d*.

7° Les propriétés et les proportions relatives des produits d'oxydation dépendent beaucoup des conditions dans lesquelles s'opère la réaction. Cette dernière observation rend très-désirable que M. Béchamp revienne sur cette question pour indiquer aux chimistes d'une manière exacte et circonstanciée comment il faut opérer pour obtenir de l'urée par la réaction de l'hypermanganate de potasse sur l'albumine.

Sur la présence du cuivre dans la chair des animaux et dans les plantes, par **M. G. L. ULEX** (1).

En examinant la viande provenant d'un cheval récemment tué, l'auteur y découvrit de notables quantités de cuivre; cette découverte,

(1) *Zeitschrift der Hamburger Corresp.; Polyt, Notizbl.*, 1865, p. 277.

assez surprenante, le conduisit à examiner de même la viande de bœuf : il constata encore la présence du cuivre. Il entreprit alors toute une série de recherches en se servant de viandes de différentes provenances ; il analysa successivement la chair musculaire de l'homme, la viande de cheval, de bœuf, la chair du chacal, de l'ours et de différents autres mammifères ; il examina de même la chair des oiseaux, des amphibies, des crustacés, des insectes, des reptiles, des mollusques, des polypes, etc., et partout il trouva du cuivre. L'auteur en conclut que ce métal est répandu, non-seulement dans tout le règne animal, mais encore dans le règne végétal, puisque les animaux puisent toujours leur nourriture dans les plantes, soit directement comme les herbivores, soit indirectement comme les carnassiers. Par la même raison, comme la partie minérale des plantes (cendres) provient du sol ou de l'eau de la mer, suivant qu'elles se développent dans l'eau ou sur la terre, le cuivre qui s'y trouve doit exister à la fois dans l'eau de mer et dans le sol.

Les résultats d'un grand nombre de recherches viennent à l'appui de ce fait ; ainsi il y a plus de cinquante ans que John et Meissner, et plus tard Sarzeau, signalèrent la présence du cuivre dans les cendres de plus de deux cents variétés de plantes ; les travaux plus récents de M. Commaille sont également venus confirmer ce fait. De même dans les terres labourées, on a pu constater la présence du cuivre, et MM. Durocher et Malaguti, Field et Piesse ont trouvé ce métal dans l'eau de mer.

Si le cuivre est universellement répandu dans le règne végétal, il doit nécessairement se trouver aussi dans différents produits fabriqués avec des matières végétales. Pour vérifier ce fait, l'auteur se servit d'un produit que les chimistes emploient tous les jours et qui est renommé pour son excessive pureté : le papier à filtrer de Suède. Dix grammes de ce papier fournirent $0^{gr},03$ de cendres, dont on put extraire de petits grains de cuivre métallique grands comme la moitié d'une tête d'épingle. Les cendres de charbon de bois renferment aussi des traces de cuivre. Mais chaque réaction a une limite, et s'il est possible de déceler la présence du cuivre dans les cendres provenant de 10 grammes ou de 100 grammes de charbon de bois, les réactifs les plus sensibles ne permettent plus de découvrir ce métal dans $0^{gr},25$ de papier (poids d'un filtre ordinaire) ou dans 1 ou 2 décigrammes de charbon.

De ce qui précède, l'auteur conclut que le cuivre est universellement répandu dans les trois règnes de la nature. Au point de vue phy-

siologique, ce fait n'est pas sans importance, et il intéressera certainement aussi la science médicale.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Procédé pour débarrasser les minerais de fer de l'acide phosphorique, par **M. A. STROMEYER** (1).

Certains minerais de fer renferment des phosphates dont la présence nuit beaucoup à la qualité de la fonte ou du fer qu'on en extrait. Dans le haut fourneau d'Iselde près de Peine, par exemple, on emploie un minerai refermant près de 25 % de carbonate de chaux et qui fournit une fonte renfermant de 2,8 jusqu'à 3,3 p. % de phosphore et de 4 à 6 p. % de manganèse. Pour purifier ce minerai, M. A. Stromeyer a proposé de le calciner d'abord pour chasser tout l'acide carbonique, d'enlever ensuite la chaux par des lavages et de séparer les phosphates de la chaux et de l'oxyde de fer au moyen de l'acide chlorhydrique étendu. Comme on ne peut pas facilement pulvériser le minerai, on emploie de l'acide chlorhydrique à 28 p. %, étendu de 4 parties d'eau, et on laisse digérer les matières pendant 24 heures à la température ordinaire; les petites crevasses qui se sont produites par la calcination facilitent encore l'attaque de l'acide. Pour 100 parties de minerai exempt de chaux, on dut employer, dans une opération, 15,5 parties d'acide chlorhydrique du commerce à 30 p. %. Le liquide acide étant évaporé à siccité, et le résidu chauffé vers 330°, abandonna de l'acide chlorhydrique qu'on put facilement recueillir. Le résidu de cette distillation contenait :

12,77	d'oxyde de fer
36,35	de chaux
42,28	d'acide phosphorique
8,60	de chlorure de calcium

Il peut être employé soit comme engrais, soit pour la préparation des phosphates.

Le minerai, après le traitement par l'acide chlorhydrique, ne contenait plus que 0,6 p. % de phosphore.

(1) *Deutsche indust. Zeit.*, 1865, n° 17; *Chemisckes Centralbl.*, 1865, p. 846.

Sur le traitement de la galène renfermant du zinc,
par M. J. G. GENTELE (1).

Les difficultés qui surgissent pendant le traitement des galènes renfermant du sulfure de zinc sont bien connues des fondeurs qui s'occupent de l'extraction du plomb. Si la proportion de ZnS est un peu considérable, on est obligé, pour pouvoir les utiliser, de les mélanger avec une galène exempte de zinc; mais on ne dispose pas toujours d'un pareil minerai, et l'on est souvent forcé de renoncer à traiter ces galènes, quoique leur valeur soit assez grande, puisqu'elles contiennent presque toujours une certaine quantité d'argent. Un échantillon de ces galènes, provenant des mines de Getberg, près de Langbanshyttan, fut analysé par M. Igelström, il renfermait :

PbS et AgS	39,79
ZnS	55,21
MgO, CaO, CO^2	5,00
	100,00

100 kilogrammes de minerai contenaient 36 grammes d'argent, on devait donc obtenir du plomb renfermant environ 45 grammes d'argent pour 50 kilogrammes. Malheureusement le traitement de ces galènes échoua complétement, malgré tous les soins et toutes les précautions.

Comme on rencontre assez fréquemment de pareils minerais dont l'utilisation, malgré l'addition de galène plus pure, est toujours compliquée de difficultés, et comme, en général, le zinc qu'ils contiennent est complétement perdu, on pourrait, dans tous les cas où les frais de transport ne seraient pas trop considérables, les traiter d'après la méthode suivante :

On transporte les galènes zincifères dans le voisinage d'une fabrique de sels de soude, où l'on cherche toujours à utiliser l'acide chlorhydrique obtenu comme produit secondaire de la fabrication du sulfate de soude; on pulvérise et on fait bouillir le minerai avec de l'acide chlorhydrique d'une concentration convenable qui dissout la magnésie, la chaux et le zinc en produisant un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré (ce n'est que l'acide HCl très-concentré qui attaque le sulfure de plomb). Le résidu insoluble renfermant le plomb et l'argent peut être traité facilement par une des méthodes

(1) Dingler, *Polytechn. Journal*, t. CLXXVIII, p. 47.

ordinaires d'extraction. La liqueur acide contient des chlorures de zinc, de magnésie, de calcium et quelquefois du chlorure de fer, etc. (si le minerai renferme du sulfure de fer). Si, par un moyen quelconque, on convertit le fer $FeCl^3$ ou Fe^2O^3, on peut le précipiter avant le zinc par de l'hydrate ou du carbonate de chaux; on a donc alors une solution de laquelle l'hydrate de chaux précipite de l'oxyde de zinc hydraté assez pur, le carbonate de chaux fournira de même un précipité de carbonate de zinc.

Cette méthode peu compliquée fournit donc les deux métaux que renferme le minerai; au point de vue économique, elle est encore avantageuse, puisqu'un équivalent de zinc ou de carbonate de zinc a une plus grande valeur que l'équivalent d'acide chlorhydrique et de chaux qui ont servi à l'isoler. De plus, l'hydrogène sulfuré qui prend naissance pendant la réaction de l'acide sur la galène peut aussi être utilisé.

Modification du procédé Pattinson pour l'extraction de l'argent contenu dans le plomb brut (1).

Dans l'usine de Holzappel (Nassau) on a modifié avantageusement le procédé de M. Pattinson pour le traitement du plomb argentifère. Le plomb brut est fondu dans une chaudière hémisphérique de $1^m,70$ de diamètre et d'environ 1 mètre de profondeur; par un tube partant du fond de la chaudière, le plomb fondu est conduit dans une chaudière à cristallisation de forme cylindrique ayant 1 mètre de diamètre et près de $1^m,35$ de profondeur; cette cuve est placée de manière à ce que son ouverture supérieure soit de niveau avec le fond de la chaudière à fusion. Elle est munie d'un agitateur mis en mouvement par une machine de la force de 4 à 5 chevaux. Cet agitateur se compose d'un axe vertical pivotant sur un cône placé au fond de la cuve et portant une pelle ou palette en fonte; un manchon supporté par un cadre mobile entoure l'agitateur et peut tourner concentriquement autour de lui, mais en sens contraire. Quand cet appareil est mis en jeu, le plomb en fusion prend donc un mouvement de rotation dont le sens est différent au milieu de la cuve et vers les bords. A côté de la chaudière à cristallisation sont placées deux cuvettes assez grandes, dont le bord supérieur est de niveau avec le fond de la chaudière; deux tubes permettent de faire écouler dans ces cuvettes, à la fin de l'opération, le plomb le plus riche en argent, tandis que les cristaux de plomb ap-

(1) *Polytech. Notizbl.*, 1865, p. 289.

pauvris restent dans la grande cuve. La chaudière à cristallisation est placée sur un foyer dont le tirage peut être réglé facilement au moyen de glissières.

A chaque opération on introduit environ 100 quintaux de plomb brut dans la première chaudière, par le tube de communication on en laisse écouler 90 quintaux dans la cuve à cristallisation et on le recouvre de 25 kilogrammes de coke en petits fragments. On diminue alors l'intensité du foyer et l'on met l'agitateur en mouvement; en même temps on dirige sur la couche de coke un mince filet d'eau, et comme cette couche de coke suit le mouvement de rotation de la masse de plomb qu'elle recouvre, elle est continuellement humectée d'une manière très-égale. Au bout d'une heure, le plomb perd de sa fluidité, et bientôt il se forme une croûte solide qui englobe les petits fragements de coke. On interrompt alors le filet d'eau, on arrête l'agitateur et on ouvre les tuyaux conduisant le plomb, non encore solidifié et plus riche en argent, dans les deux cuvettes, qui peuvent en contenir ensemble près de 35 quintaux. Pour enlever facilement ces masses de plomb, on y place, avant leur complète solidification, de forts crochets en fer munis d'un anneau dans lequel on peut passer la chaîne d'une grue. Quand tout le plomb argentifère s'est écoulé, on active le foyer et on traite de la même manière une nouvelle quantité de plomb brut.

Après sept ou huit opérations on enlève le plomb appauvri qui reste dans la cuve à cristallisation, et on le coule en lingots pour le livrer au commerce : c'est le plomb *mou*, qui ne renferme plus que $3^{gr},6$ d'argent par 100 kilogrammes.

Le plomb argentifère résultant d'un premier traitement est soumis à huit ou dix fusions et cristallisations successives, et quand il est assez riche en argent on le coule en lingots pour le coupeller enfin dans un four spécial.

Quatre ouvriers, qui sont chargés en même temps de surveiller la machine à vapeur, peuvent exécuter toutes ces opérations.

Orange d'aniline par M. E. JACOBSEN (1).

Dans la préparation du rouge d'aniline au moyen de l'aniline et de l'azotate mercurique, la matière colorante est purifiée, comme on le sait, par épuisement de la masse résineuse et cristallisation de la

(2) *Chem. tech. Repertorium de Jacobsen*, 1864, t. II, p. 22.

solution. Dans les eaux-mères il se trouve de l'*orange d'aniline*, ainsi que de petites quantités de matières violettes et brunes qu'on sépare facilement en les précipitant par le sel marin ; la matière orange reste seule en solution et peut être obtenue par évaporation. Elle est très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante ; elle colore la laine et la soie en un beau jaune d'or.

L'orange d'aniline, comme le rouge, le bleu et quelques violets, paraît être le sel d'une base particulière ; quand on le laisse digérer avec de l'ammoniaque, il prend une coloration jaune de soufre, un acide faible ramène la couleur orange primitive.

L'orange de M. Jacobsen ne nous paraît être autre chose que la chrysaniline décrite par M. A. W. Hofmann.

Préparation de l'alumine pour la fabrication des couleurs, par M. DULLO (1).

Quoique l'alumine, telle qu'elle existe en masses considérables dans la nature, convienne presque toujours pour la préparation des couleurs, il peut se présenter des cas où il est nécessaire d'employer de l'alumine pure, puisque souvent elle doit servir non-seulement à délayer les couleurs, mais elle doit encore exercer une action chimique. L'alumine préparée d'après les méthodes ordinaires est gélatineuse et difficile à manier ; par la dessiccation, elle se contracte excessivement, elle se fendille et devient dure. Mais on obtient l'alumine sous la forme d'une poudre bien blanche, très-fine et qui n'est pas du tout gélatineuse, en opérant de la manière suivante :

On dissout 1 kilogramme d'alun dans 5 litres d'eau, on y ajoute 5 grammes de sulfate de cuivre, on jette dans la solution environ 250 grammes de découpures de zinc et on l'abandonne pendant 2 ou 3 jours dans un endroit convenablement chauffé. Le cuivre se précipite d'abord en recouvrant les lamelles de zinc d'une couche assez épaisse, forme avec elles de petits éléments voltaïques ; il se dégage de l'hydrogène, il se forme du sulfate de zinc, et peu à peu l'alumine se dépose sous la forme d'une poudre excessivement fine. La réaction est terminée lorsque la solution n'est plus précipitée par un excès d'ammoniaque ; mais si on prolonge l'action, il arrive souvent que de petites quantités d'oxyde de fer se précipitent à leur tour et colorent l'alumine en jaune. Il suffit alors de la faire bouillir pendant quelques

(1) *Deutsche illustr. Gew. Zeit.*, 1865, n° 2.

instants avec de l'acide sulfurique très-étendu, qui dissout l'oxyde de fer avant l'alumine. On recueille ce produit, et comme il ne retient pas d'alcalis, on peut le laver facilement; enfin on le dessèche.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Nouveau renforçateur au cyanure de fer et d'urane, par M. Hermann SELLÉ (1).

On mélange par parties égales, au moment de s'en servir, une solution de sulfate d'urane et une solution de cyanure de potassium et de fer. Il se forme du sulfate de potasse et du cyanure urano-ferreux qui restent en dissolution.

On verse ce mélange sur le négatif fixé; l'argent déposé sur celui-ci transforme le cyanure urano-ferreux en cyanure d'argent, qui forme un dépôt brunâtre aux endroits où se trouve l'argent réduit.

Ce liquide peut servir aussi longtemps qu'il contient du cyanure urano-ferreux. Il renforce considérablement; l'opérateur est maître de régler la rapidité du renforcement en employant une solution plus ou moins concentrée.

Bain révélateur, par M. BUCHER (2).

Gélatine pure	3gr,75
Acide acétique cristallisable	70gr,00
Eau	90gr,00

Après la dissolution qui dure quelques heures, faites dissoudre dans :

Sulfate ferreux	60gr,00
Eau	1080gr,00

Ce bain coule sur la plaque comme de l'huile, bien qu'il ne contienne pas d'alcool. Il voile difficilement, malgré la faible quantité d'acide acétique. Enfin il développe avec assez d'intensité pour éviter l'emploi d'un renforçage.

(1) *Bulletin belge de la photographie.*

(2) *Moniteur de la photographie*, 1er septembre 1865.

Restauration des vieux collodions, par **M. John CLEMONT** (1).

Décantez le collodion du sédiment du fond du vase et ajoutez du protochlorure de mercure (calomel) jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte verdâtre quand on le remue. Laissez déposer, puis ajoutez de nouveau un peu de calomel, jusqu'à ce que le liquide ait pris une couleur jaune de canari. Ajoutez un peu de coton ou une certaine quantité de collodion neuf. Un collodion ainsi traité ne deviendra jamais rouge. S'il manque de sensibilité, ajoutez une goutte d'ammoniaque pour 30 centimètres cubes de collodion au moment de s'en servir.

Solution pour renforcer les clichés au moyen du chlore,
par **M. CAREY LEA** (2).

Solution saturée à froid de bichromate de potasse	3 drachmes	(11^c.c^,64)
Acide chlorhydrique du commerce	1 drachme	(3^c.c^,88)
Eau	2 onces	(62^c.c.^)

Les clichés bien lavés sont plongés dans ce bain, où ils demeurent jusqu'à ce que les ombres commencent à blanchir. Si l'on ne veut pas employer un révélateur après coup, on les enlève un peu avant ce moment. Si l'on a l'intention de les noircir avec un sulfure alcalin, ou de les colorer en rouge par le sel de Schlippe, on prépare une solution plus concentrée, en réduisant au tiers la proportion d'eau.

(1) *Moniteur de la photographie*, 15 septembre 1865.

(2) *Humphrey's Journal.*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 19 JANVIER 1866.

Présidence de M. Berthelot.

MM. Oscar SCHEURER et Albert RACK sont nommés membres non résidants. M. GRIGNON est nommé membre résidant.

M. TERREIL fait une communication sur l'oxyde d'antimoine cristallisé et sur les antimonites.

M. GAUTIER expose les procédés qu'il a employés pour la préparation des chlorures de cyanogène.

M. BERTHELOT entretient la Société de ses expériences constatant la formation de l'acétylène dans les combustions incomplètes, et d'un nouveau caractère pour l'analyse qualitative des gaz hydrocarbonés; il termine par quelques remarques sur les propriétés de l'acétylène et de ses combinaisons avec l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'argent.

SÉANCE DU 2 FÉVRIER 1866.

Présidence de M. Berthelot.

M. CARLET, au nom de la commission des comptes, lit le rapport sur les comptes du trésorier pour l'exercice 1865. Les conclusions du rapport sont adoptées et des remerciements sont votés à M. Cloëz, ancien trésorier. (Voir plus bas.)

M. SCHÜTZENBERGER présente, de la part de M. E. SCHLUMBERGER, une note relative à la réaction de l'acide borique sur le curcuma.

M. BERTHELOT fait connaître, au nom de M. F. SESTINI, les produits chlorés de la santonine.

M. BERTHELOT expose quelques faits pour servir à l'histoire de l'acétylène.

M. Lamy lit une note sur le verre de thallium et montre des échantillons de verre obtenus avec le carbonate de ce métal.

M. Grimaux indique les transformations du tétrachlorure de naphtaline. Il communique aussi des recherches, entreprises en commun avec M. Lauth, sur les composés bromés du toluène.

RAPPORT SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER POUR L'EXERCICE 1865

AU NOM D'UNE COMMISSION COMPOSÉE DE

MM. WURTZ, PERSONNE et CARLET, rapporteur.

— Lu dans la séance du 2 Février 1866 —

Messieurs,

Chargés de vous exposer la situation financière de la Société, nous avons le plaisir de vous annoncer que nos ressources continuent à s'accroître, quoique dans une proportion moindre que l'année dernière.

Le nombre des membres de la Société s'est peu augmenté pendant l'année qui vient de s'écouler; il était au 1er janvier 1865 de 251, il est aujourd'hui de 260, dont 136 membres résidants et 124 non résidants. Nous avons la satisfaction de vous annoncer que M. Armand, de Moscou, doit être ajouté à la liste des souscripteurs perpétuels.

Les recettes totales de la Société se sont élevées, en 1865, à la somme de 7,579 fr. 88 cent. qui, ajoutés aux 3,271 fr. 51 cent. qui restaient en caisse au 1er janvier 1864, en excédant de recettes sur le précédent exercice, donnent un total de 10,851 fr. 39 cent., dont le détail est indiqué dans le tableau ci-dessous :

Tableau des recettes de l'exercice 1865.

	fr.	c.
Droits d'admission, cotisations fixes et éventuelles des membres résidants	3,971	00
Droits d'admission et cotisations des membres non résidants	2,250	00
Souscriptions perpétuelles	600	00
Intérêts des obligations appartenant à la Société	758	88
En caisse au 1er janvier 1865, excédant des recettes du précédent exercice	3,271	51
Total des recettes	10,851	39

Tableau des dépenses de l'exercice de 1865.

Location de la salle des séances...............	800 fr.	00 c.
Traitement de l'agent et entretien de la salle....	472	65
Frais de recouvrement des cotisations...........	98	00
Dépenses diverses, impression et affranchissement des circulaires, frais de bureau, etc..........	495	36
Abonnements au *Bulletin*, règlement de compte des éditeurs..............................	3,883	05
Emploi de fonds pour l'achat de 8 obligations de chemin de fer.............................	2,462	05
Total des dépenses...........	8,211 fr.	11 c.
Reste en caisse au 1er janvier 1866.....	2,640	28
Total égal........	10,851 fr.	39 c.

Les dépenses de l'exercice 1865 atteignent le chiffre de 8,211 fr. 11 cent., ce qui constitue un excédant de recettes de 2,640 fr. 28 cent. qui reste en caisse au commencement de l'exercice de 1866.

En outre, il reste à recouvrer une somme assez importante sur les cotisations des membres résidants et non résidants; M. Cloëz estime à 1,000 fr. au moins la somme dont le recouvrement est assuré.

Dans les dépenses figure, comme on peut le voir au tableau ci-joint, la somme de 2,462 fr. 05 cent. qui a été employée à l'achat de 8 obligations de chemin de fer, ce qui porte à 40 le nombre d'obligations que possède la Société. En estimant ces valeurs à 300 fr. chacune, ce qui nous paraît être un minimum, l'actif de notre Société se trouve porté à 14,642 fr. 28 cent. et l'augmentation pendant cet exercice est de 1,466 fr. 57 cent.

Le trésorier avait, au 1er janvier 1865, 483 jetons de présence; il en a reçu, en payement de parts de cotisation des membres résidants, 595, total 1078. Il en a été distribué aux membres résidants 518 dans le cours de l'année, il en reste donc 560 en caisse au 1er janvier 1866.

Vous voyez, messieurs, par ce court exposé, que quoique nous soyons loin d'atteindre l'état de prospérité où nous voudrions tous voir arriver la Société chimique, les conditions actuelles sont néanmoins satisfaisantes et peuvent, dès à présent, nous assurer de sa vitalité.

En terminant, messieurs, nous croyons être les interprètes fidèles des sentiments de tous en proposant à la Société de voter des remerciements bien sincères à M. Cloëz, qui a consenti pendant plusieurs années à remplir les fonctions si méritantes de trésorier, et qui s'en est acquitté avec un zèle et un dévouement qu'on ne saurait trop reconnaître.

Signé : Ad. WURTZ, PERSONNE et CARLET, rapporteur.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Extrait d'une lettre de M. MAUMENÉ.

M. Maumené exprime le regret que quelques fautes se soient introduites dans l'impression de son mémoire *sur la théorie de la production de l'éther*, inséré dans le fascicule du *Bulletin* de janvier 1866, page 13. Nous les rectifions sans attendre la fin du volume.

M. Maumené regrette d'avoir lu page 13, ligne 17 : Ma théorie de l'affinité qui seule me paraît pouvoir consacrer les résultats de l'expérience;

Il faut lire : *Ma théorie qui seule peut consacrer*, etc. (1).

Ligne 23, dans la première égalité, *au lieu de* 0,2 $[SO^3,HO]$, *lisez* 0,2 $[SO^3,HO]^{11}$.

Ligne 31, *au lieu de* $+ C^4H^5O$, *lisez* $= C^4H^5O$.

Page 14, ligne 4, *supprimez* ce me semble.

Ligne 17, *au lieu de* 0,2 $[SO^3,HO]^3$, *lisez* 0,2 $[SO^3,HO]^{31}$.

Ligne 21, même correction qu'à la ligne 17.

Sur l'oxyde d'antimoine cristallisé et les antimonites, par M. A. TERREIL.

On sait que M. Wöhler a, le premier, signalé le dimorphisme de l'oxyde d'antimoine et que, depuis l'observation de l'illustre savant, on a trouvé dans la nature l'oxyde de ce métal sous ses deux formes cristallines, c'est-à-dire en prismes (exitèle, valentinite) et en octaèdres (senarmontite). On sait également que dans la préparation des fleurs argentines d'antimoine on trouve souvent de petits octaèdres mélangés aux aiguilles prismatiques; mais ces octaèdres sont toujours en très-faible quantité, et l'on ignorait dans quelles conditions ces cristaux se forment.

J'ai repris depuis quelque temps l'étude de la préparation des oxydes d'antimoine cristallisés; et je viens aujourd'hui faire connaître le résultat de mes observations sur cette préparation, sur les propriétés physiques et chimiques des oxydes différemment cristallisés et sur des antimonites de soude qu'on avait considérés, jusqu'à présent, comme étant de l'oxyde d'antimoine cristallisé en octaèdres.

(1) Inutile de faire remarquer que la rédaction n'entend pas se rendre solidaire des opinions de l'auteur. *(Réd.)*

Lorsqu'on brûle de l'antimoine métallique, ou lorsqu'on grille du sulfure d'antimoine, il se produit constamment de l'oxyde sous la forme prismatique.

Les cristaux octaédriques ne prennent naissance que lorsque les cristaux prismatiques sont soumis à une nouvelle sublimation, faite lentement, à une température qui ne dépasse pas le rouge sombre, et dans un courant de gaz non oxydant.

Ce phénomène de sublimation lente a dû se produire sur une grande échelle dans les mines de Sensa, en Algérie, où l'on trouve en effet l'oxyde d'antimoine sous ses deux formes cristallines, mais nettement séparées l'une de l'autre, l'exitèle et la senarmontite formant des veines presque parallèles, et séparées seulement d'environ 6 kilomètres.

Les cristaux octaédriques sublimés rapidement se transforment en cristaux prismatiques.

On obtient facilement l'oxyde sous ses deux formes cristallines à la fois, en faisant arriver, avec une extrême lenteur, un courant d'air sec dans un tube de porcelaine dans lequel on a placé une nacelle contenant de l'antimoine; on chauffe alors seulement la partie du tube où se trouve le métal; lorsque l'opération a marché pendant plusieurs heures, on la continue en plaçant quelques charbons allumés vers la partie où les cristaux prismatiques ont dû se déposer, de manière à chauffer le tube au-dessous du rouge.

Si, après 12 heures d'expérience environ, on casse le tube, on trouve la partie avoisinant le métal remplie de cristaux prismatiques; la partie moyenne contient de l'oxyde prismatique et sur ces cristaux sont implantés des cristaux octaédriques qui ont souvent plus de 1 millimètre de côté et qui font le plus joli effet; enfin, à la partie extrême, on ne trouve que de l'oxyde sous forme octaédrique.

Les propriétés chimiques et physiques des deux oxydes d'antimoine présentent des différences très-sensibles qui n'avaient pas encore été observées.

Par exemple, si l'on traite les cristaux prismatiques par du sulfhydrate d'ammoniaque, ils se colorent immédiatement en rouge brun, et se dissolvent lentement dans ce réactif; les cristaux octaédriques, au contraire, ne sont point altérés par le sulfhydrate d'ammoniaque dans lequel ils restent blancs et brillants; cependant, ils perdent cette curieuse propriété lorsqu'on les a réduits en poudre fine.

L'oxyde prismatique se dissout beaucoup plus facilement dans les acides et dans les dissolutions alcalines que l'oxyde octaédrique.

La densité des cristaux prismatiques prise à + 15° a été trouvée égale à 3,72, et celle des cristaux octaédriques égale à 5,11.

Une différence aussi sensible entre les densités des deux oxydes était en désaccord avec les densités que l'on attribue généralement aux oxydes naturels et qui sont : 5,56 pour les cristaux prismatiques (exitèle) et 5,2 pour l'oxyde octaédrique (senarmontite). J'ai repris alors la densité de ces deux minéraux sur des échantillons choisis, et j'ai trouvé pour l'exitèle d'Algérie en prismes très-purs le nombre 3,70, et pour des fragments bien limpides de senarmontite le nombre 5; d'où il résulte que les cristaux artificiels et les cristaux naturels de même forme ont les mêmes densités. J'ai constaté de plus que les cristaux naturels possèdent les mêmes propriétés chimiques que celles qui ont été indiquées plus haut pour les cristaux obtenus artificiellement.

On avait admis, jusqu'à présent, que les cristaux qui se déposent dans les liqueurs alcalines renferment du protoxyde d'antimoine, et que ceux que l'on trouve souvent dans le kermès étaient de l'oxyde d'antimoine anhydre sous la forme octaédrique. Ces cristaux semblent en effet, à première vue, être des octaèdres réguliers; mais si on les examine au microscope polarisant, on reconnaît aussitôt qu'ils dépolarisent la lumière polarisée, qu'ils présentent souvent le phénomène des anneaux colorés accompagnés des croix noires hyperboliques et que leur forme est un octaèdre à base rectangle.

L'analyse m'a démontré que ces cristaux ont la composition d'un antimonite de soude neutre à 6 équivalents d'eau, et quelquefois celle d'un triantimonite de soude à 2 équivalents d'eau. Ce dernier composé ne s'obtient que rarement; il se dépose très-lentement en assez gros cristaux dans les liqueurs alcalines concentrées.

La composition centésimale de ces antimonites a été trouvée comme il suit :

	Antimonite neutre	
	Nombres trouvés.	Nombres calculés.
Protoxyde d'antimoine	62,83	63,05
Soude	13,47	13,47
Eau	23,70	23,48
	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la formule

$$NaO,Sb^2O^3,6HO.$$

	Antimonite acide	
	Nombres trouvés.	Nombres calculés.
Protoxyde d'antimoine	90,40	89,88
Soude	6,35	6,40
Eau	3,25	3,72
	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la formule

$$NaO,3(Sb^2O^3),2HO.$$

L'antimonite de soude neutre se présente sous la forme de petits cristaux octaédriques, appartenant au système de l'octaèdre à base rectangle; ils sont blancs, très-brillants, deviennent opaques lorsqu'on les chauffe, et se transforment en antimonite anhydre presque insoluble dans l'eau et dans les acides.

Leur densité est égale à 2,864.

Le sulfhydrate d'ammoniaque ne les altère pas.

L'antimonite de soude neutre est très-peu soluble dans l'eau. Une dissolution bouillante laisse déposer en refroidissant la presque totalité du sel dissous; les cristaux obtenus adhèrent toujours fortement aux parois des vases.

La dissolution de l'antimonite de soude présente les caractères distinctifs suivants : elle est entièrement neutre aux réactifs colorés, elle a souvent une apparence opaline; elle précipite l'azotate d'argent en blanc, le précipité se rassemble rapidement, il est soluble dans l'acide azotique étendu; l'ammoniaque le colore d'abord en brun foncé et le dissout ensuite. Cette dernière réaction est tout à fait caractéristique.

L'antimonite de soude ne précipite le chlorure de baryum que lorsqu'on y ajoute un peu d'ammoniaque.

La dissolution se colore légèrement en jaune clair sous l'influence de l'hydrogène sulfuré; elle ne précipite du sulfure d'antimoine que lorsqu'on l'acidifie.

Elle se comporte de la même manière avec le sulfhydrate d'ammoniaque; cependant ce dernier réactif ne colore point la liqueur neutre comme le fait l'hydrogène sulfuré.

Les acides, les bases alcalines, les sels alcalins, alcalino-terreux et terreux, ne produisent aucun trouble dans cette dissolution.

L'antimonite de soude neutre précipite les sels de peroxyde de fer en blanc jaunâtre, les acétates de plomb en blanc, le sulfate de cuivre en blanc bleuâtre, l'azotate de protoxyde de mercure en blanc; tous ces précipités sont solubles dans l'acide azotique.

Avec le bichlorure de mercure et les chlorures d'or et de platine, il ne produit aucune réaction apparente.

Le triantimonite de soude est presque insoluble dans l'eau. Sa densité est égale à 5,05; il cristallise dans le même système que l'antimonite neutre; ses cristaux sont altérés par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui les colore en rouge brun et les dissout complétement.

Il ne m'a pas été possible, jusqu'à présent, d'obtenir l'antimonite de potasse cristallisé; et les quelques cristaux qui se déposent toujours dans une dissolution de protoxyde d'antimoine dans la potasse, ne sont que des cristaux d'antimonite de soude, la potasse renfermant constamment une certaine quantité de cette base. La dissolution d'oxyde d'antimoine dans la potasse ne précipite pas immédiatement par les sels de soude, mais elle laisse déposer, après un temps plus ou moins long, des cristaux d'antimonite de soude.

Il résulte donc des observations que j'ai consignées dans ce mémoire :

1° Que l'oxyde d'antimoine cristallisé sous la forme octaédrique ne prend naissance que par une sublimation lente de l'oxyde prismatique dans des gaz non oxydants, et jamais par l'oxydation directe de l'antimoine ou de son sulfure;

2° Que les densités des oxydes naturels et des oxydes artificiels sont les mêmes pour une même forme cristalline, et que ces densités diffèrent beaucoup entre elles pour les deux formes;

3° Que l'oxyde d'antimoine prismatique a des affinités chimiques plus développées que l'oxyde octaédrique, qui est la forme la plus stable des deux;

4° Que les composés cristallisés qui se déposent dans les liqueurs alcalines contenant du protoxyde d'antimoine, et que l'on trouve souvent dans le kermès sont des antimonites de soude hydratés parfaitement définis.

Séparation du cobalt du nickel, et séparation du manganèse du nickel et du cobalt, par M. A. TERREIL.

J'ai l'honneur de soumettre à la Société chimique une nouvelle méthode pour séparer complétement le cobalt du nickel, et le manganèse du nickel et du cobalt. La méthode que je propose pour arriver à ces séparations est basée : 1° sur l'insolubilité, dans les liqueurs acides et dans les sels ammoniacaux, du chlorhydrate roséocobaltique, découvert par M. Frémy; 2° sur la transformation rapide des sels de cobalt ordinaires en sels roséocobaltiques, sous la double influence de

l'ammoniaque et des corps oxydants, tels que le permangate de potasse et les hypochlorites alcalins; 3° sur la précipitation complète du manganèse dans les liqueurs ammoniacales, par les hypochlorites alcalins ou par le permanganate de potasse.

Pour séparer le cobalt du nickel, on opère de la manière suivante : la dissolution des deux métaux est additionnée d'ammoniaque en excès, qui redissout les deux oxydes; on ajoute à la liqueur ammoniacale chaude une dissolution de permanganate de potasse, en quantité suffisante pour que la liqueur reste colorée en violet pendant quelques instants par l'excès de permanganate. On chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes, puis on reprend par un léger excès d'acide chlorhydrique, qui redissout l'oxyde de manganèse qui s'est formé; on maintient la liqueur vingt à vingt-cinq minutes à une douce chaleur, puis on l'abandonne pendant vingt-quatre heures environ. Tout le cobalt se dépose alors sous la forme d'une poudre cristalline d'un beau rouge-violet; le précipité est du chlorhydrate roséocobaltique que l'on recueille sur un filtre taré, sur lequel on le lave à froid, d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, ou avec une dissolution de sel ammoniac, et ensuite avec de l'alcool ordinaire qui le purifie du sel ammoniacal. On le dessèche à 110°, et on le pèse. 100 parties de chlorhydrate roséocobaltique correspondent à 22,761 de cobalt métallique, ou à 28,959 de protoxyde de cobalt.

Il est préférable cependant de prendre une quantité connue du sel roséocobaltique obtenu et de le réduire par l'hydrogène sec; il laisse alors du cobalt parfaitement pur, que l'on pèse.

La dissolution qui contient le nickel est portée à l'ébullition pour chasser l'alcool qu'on y a introduit pour les lavages du sel cobaltique; on la sursature par l'ammoniaque, on y ajoute de nouveau un léger excès de permanganate de potasse, et on fait bouillir. Tout le manganèse se précipite; on filtre, et le nickel se retrouve en entier dans la liqueur filtrée, d'où il est facile de l'extraire à l'état de sulfure et de le transformer ensuite en oxyde.

Ce procédé permet de constater facilement la présence d'un dix-millième de cobalt dans un sel de nickel.

On peut remplacer, dans cette opération, le permanganate de potasse par un hypochlorite alcalin, mais le dépôt du sel roséocobaltique se fait dans ce cas avec une extrême lenteur, et exige plusieurs jours pour être complet. L'emploi de ce réactif est préférable à celui du permanganate lorsqu'il s'agit de séparer le manganèse du nickel et du cobalt.

Si la matière à analyser contient à la fois du cobalt, du nickel et du manganèse, ce dernier peut être dosé en opérant comme il vient d'être dit, mais en employant des quantités connues de permanganate de potasse titré d'avance. On recueille en dernier lieu le précipité d'oxyde de manganèse, et on le calcine après l'avoir lavé et séché; du poids de l'oxyde rouge obtenu, on retranche la quantité de manganèse ajouté à l'état de permanganate.

La séparation du manganèse du cobalt ou du nickel est des plus faciles; on l'obtient également au moyen des hypochlorites alcalins ou du permanganate de potasse, qui précipitent complétement le manganèse des dissolutions ammoniacales, et qui ne précipitent, dans les mêmes conditions, ni le cobalt ni le nickel, que l'on retrouve dans les liqueurs filtrées. La manière d'opérer est tout à fait semblable à celle qui vient d'être décrite.

Sur quelques faits nouveaux relatifs à l'histoire du noir d'aniline, par M. LAUTH (1).

J'ai été chargé, il y a quelques mois, par MM. A. Schlumberger et Cie, d'étudier un nouveau procédé de noir d'aniline, dû à M. Paraf, chimiste à Manchester. Ce procédé de M. Paraf consiste à imprimer un mélange de sel d'aniline, de chlorate de potassium et d'acide fluosilicique, et l'esprit de ce procédé, dit le brevet Paraf, est l'obtention du noir d'aniline sans l'addition de sels métalliques.

On se rappelle que tous les procédés jusqu'ici publiés, reposent, du moins en partie, sur l'oxydation de l'aniline par un mélange convenable de chlorate de potassium et de composés ferriques ou cuivriques.

M. Paraf pense que l'addition de ces composés métalliques est tout à fait inutile, et que l'action oxydante de l'acide chlorique (mis en liberté par l'action de l'acide hydrofluosilicique sur le chlorate de potassium) est suffisante pour déterminer la formation du noir.

Je suis à même d'établir que l'idée mise en avant par M. Paraf est erronée, et que si, industriellement, on a pu obtenir du noir par le procédé de M. Paraf, ce n'est qu'en sortant des conditions mêmes qui constituent l'essence de ce procédé, c'est-à-dire par l'introduction for-

(1) Cette note a été présentée à la Société chimique le 22 décembre 1865. L'auteur a, depuis, eu communication d'un mémoire présenté à la Société industrielle de Mulhouse, par M. le professeur Rosenstiehl, antérieurement à cette époque. Ce mémoire est d'accord avec les faits qu'a observés M. Lauth, qui reconnait la priorité appartenant à M. Rosenstiehl.

traite du cuivre dans la couleur d'impression ci-dessus mentionnée.

J'ai été mis sur la voie de cette observation par le fait suivant : en incinérant du calicot imprimé en noir Paraf, j'ai trouvé dans les cendres de très-notables quantités de cuivre.

J'ai donc été amené à conclure de ce fait que, à un moment déterminé, on introduit du cuivre dans la couleur d'impression.

Or, j'ai reconnu que quand cette couleur, préparée dans des vases en porcelaine, est imprimée à la main avec une planche en bois, elle est incapable de produire autre chose qu'un gris-bleu, sans intérêt. Mais vient-on à l'imprimer avec une planche en métal, ou mieux encore au rouleau, ou enfin prépare-t-on la couleur dans des vases en cuivre (comme cela se fait toujours dans les ateliers d'impression), on réussit, à coup sûr, à obtenir du noir. Le seul fait du contact de la couleur Paraf avec du cuivre métallique est donc suffisant pour donner à cette couleur la propriété de former du noir; cela tient à ce que la dissolution du cuivre par le mélange de M. Paraf est presque instantanée.

Au reste, cette quantité de cuivre est presque inappréciable. Dans le mélange Paraf, renfermant assez de cuivre pour donner du noir, ce métal n'est décelé ni par le sulfhydrate d'ammoniaque ni par le ferrocyanure de potassium; et cependant, cette quantité, si minime qu'elle soit, est suffisante pour développer du noir.

En résumé, mes observations relatives au procédé de M. Paraf démontrent :

1° Que le mélange de sel d'aniline, de chlorate de potassium et d'acide hydrofluosilicique, imprimé sur calicot, ne donne pas de noir;

2° Que ce mélange dissout le cuivre avec une très-grande rapidité;

3° Qu'il suffit d'une trace de cuivre pour donner à ce mélange la propriété de pouvoir développer du noir.

Formation de l'acétylène dans les combustions incomplètes, par M. BERTHELOT.

L'acétylène prend naissance, comme je l'ai montré, aux dépens de la plupart des composés organiques soumis à l'influence prolongée d'une température rouge. Je me propose d'établir aujourd'hui la formation de ce même carbure dans une circonstance non moins générale.

Toutes les fois qu'un composé organique est enflammé au contact de l'air et brûle avec production de noir de fumée, il y a formation d'acétylène. La démonstration de ce fait donne lieu à des expériences fort

élégantes, car il peut être mis en évidence de plusieurs manières et suivant des artifices qui varient avec l'état des corps sur lesquels on opère : gaz, liquides volatils, solides ou liquides peu volatils.

1° Prenons d'abord un gaz, tel que l'éthylène, C^4H^4. Il suffit de remplir avec ce gaz une éprouvette de 300 centimètres cubes, d'y verser quelques centimètres cubes d'une dissolution de chlorure cuivreux ammoniacal, puis d'enflammer le gaz. On incline alors l'éprouvette presque horizontalement et on la fait rouler entre les doigts, de façon à étaler le réactif cuivreux sur toute la surface intérieure. Pendant ce temps, la flamme, produite d'abord à l'orifice, rentre peu à peu dans l'intérieur de l'éprouvette. On voit aussitôt se produire un très-abondant précipité rouge d'acétylure cuivreux : il prend naissance au contact de la flamme et au-dessous.

L'expérience n'est pas moins brillante avec l'éther chlorhydrique C^4H^5Cl et le propylène C^6H^6.

J'ai attaché quelque importance à la répéter avec des gaz de la série méthylique, tels que :

Le gaz des marais	C^2H^4
L'éther méthylchlorhydrique	C^2H^3Cl
L'éther méthylique	$C^2H^2(C^2H^4O^2)$

Ces divers gaz donnent lieu, en effet, au même phénomène, quoique avec un peu moins d'intensité. La formation de l'acétylène C^4H^2 avec le gaz des marais C^2H^4, dans ces circonstances, est une nouvelle preuve de la condensation directe que le gaz des marais éprouve sous l'influence de la chaleur (1) :

$$2\,C^2H^4 = C^4H^2 + 3\,H^2.$$

Le gaz de l'éclairage n'échappe pas à la loi générale, comme il est facile de s'en assurer, en tenant compte des traces d'acétylène qu'il renferme à l'état normal.

Au contraire, je n'ai obtenu aucun résultat ni avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, de cyanogène et d'hydrogène, de sulfure de carbone et d'hydrogène, ni avec l'hydrogène chargé de poussière de carbone pur, ou dirigé en jet sur un crayon de charbon de cornue.

2° C'est surtout avec les liquides très-volatils que la formation de l'acétylène dans les combustions incomplètes donne lieu à des résul-

(1) Voir mes *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 284.

tats faciles à mettre en évidence. On peut s'en assurer avec l'éther ordinaire.

Dans une éprouvette de 300 centimètres cubes, versons quelques gouttes d'éther; versons encore 2 ou 3 centimètres cubes de chlorure cuivreux ammoniacal, enflammons l'éther et inclinons l'éprouvette presque horizontalement, comme il a été dit, en la faisant rouler entre les doigts : en un instant toute la surface interne de l'éprouvette devient rouge de sang, par suite de la production de l'acétylure cuivreux. C'est une belle expérience de cours.

La quantité d'acétylène qui se manifeste dans cette circonstance sous la forme d'acétylure est évidemment plus grande que celle qui prend naissance sous l'influence de la chaleur seule, agissant sur les mêmes composés. La quantité d'acétylène réellement produite est d'ailleurs bien supérieure à celle qui devient manifeste sous la forme d'acétylure, parce que la majeure partie de l'acétylène brûle, presque aussitôt après s'être formée et sans arriver au contact du réactif. Aussi je pense qu'il sera possible de déduire de cette expérience, convenablement modifiée, une méthode de préparation de l'acétylène, plus avantageuse que celles qui sont connues jusqu'à présent.

La même expérience réussit, en général, avec tout liquide organique neutre, non miscible au réactif cuivreux, et volatil au-dessous de 60° et même de 80°. Elle est extrêmement brillante avec l'amylène $C^{10}H^{10}$, et avec l'hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$.

On obtient également des résultats, quoique moins brillants, avec la benzine $C^{12}H^6$, volatile seulement à 80°, avec l'acétone $C^6H^6O^2$, et même avec l'éther méthyl-formique $C^2H^2(C^2H^2O^4)$, malgré la richesse en oxygène de cet éther et la faible condensation de ses composants.

La formation de l'acétylène avec les mêmes liquides peut être montrée sous une autre forme, qui réussit sans aucune précaution. Il suffit de verser quelques centimètres cubes d'éther, ou d'huile de pétrole très-volatile (formée d'hydrures d'amylène, de caproylène, etc.), dans une large assiette, puis d'y faire couler quelques centimètres cubes de chlorure cuivreux ammoniacal.

On enflamme alors, on voit aussitôt, au-dessous du liquide en ignition, se former une nappe d'acétylure cuivreux, qui couvre toute la surface de l'assiette.

3° Non-seulement l'acétylène se forme dans la combustion en vase demi-clos des composés hydrocarbonés; mais il apparaît également, et il est versé dans l'atmosphère, toutes les fois qu'un composé organique brûle au contact de l'air avec production de noir de fumée.

On le démontre soit avec les gaz, soit avec les liquides volatils, soit avec les liquides ou solides peu volatils, en enflammant ces diverses substances et en plaçant l'embouchure d'une allonge verticale au-dessus de la flamme, à une distance suffisante pour ne pas gêner la combustion : on aspire les gaz à l'aide d'un écoulement lent d'eau (1 ou 2 litres par minute). On remplit ainsi par déplacement et à l'aide des gaz de la combustion un flacon vide et sec d'un litre environ (1). Au bout de quelques minutes, on verse dans le flacon 2 ou 3 centimètres cubes du réactif cuivreux et on voit apparaître le précipité caractéristique, quoiqu'en bien moindre abondance que dans les combustions en vases demi-clos.

L'expérience peut être faite avec les gaz chassés à travers un orifice étroit avant leur combustion, avec les liquides très-volatils enflammés dans une capsule, avec les liquides peu volatils chauffés à l'avance dans une capsule jusqu'au degré où ils peuvent être enflammés et brûler d'une manière continue.

J'ai opéré notamment avec l'éther ordinaire $C^4H^4(C^4H^6O^2)$, la benzine $C^{12}H^6$, l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$, le pétrole d'éclairage, l'acide stéarique, l'huile végétale, enfin la naphtaline $C^{20}H^8$.

Les résultats obtenus avec la benzine et surtout avec la naphtaline méritent une attention spéciale. En effet, jusqu'ici je n'avais réussi à transformer ces carbures en acétylène que sous l'influence de l'étincelle électrique; la simple chaleur n'avait pas fourni de résultats.

On trouve donc là une nouvelle preuve de l'extrême stabilité de l'acétylène, particulièrement lorsqu'il est mélangé avec une certaine proportion de gaz étrangers.

Les mêmes observations sont applicables à la combustion du gaz de l'éclairage. Les gaz versés dans l'atmosphère, soit par la flamme d'un bec d'éclairage dit *papillon*, soit par la flamme fuligineuse d'un brûleur de Bunsen, contiennent une proportion très-sensible d'acétylène.

Ces observations expliquent pourquoi les pièces où l'on brûle de gaz offrent souvent une odeur particulière. Cependant l'acétylène versé dans l'atmosphère n'exerce pas par lui-même une action physiologique spécialement pernicieuse; car j'ai vérifié que son action toxique n'est pas autrement marquée que celle des carbures d'hydro-

(1) Il faut éviter dans cette expérience l'introduction dans le flacon d'une quantité notable d'air, lequel détruirait le réactif cuivreux : il y a là un petit tour de main à réaliser.

gène ordinaires (1). Mais sa présence est le signe d'une combustion incomplète : une telle combustion doit produire une proportion notable de cet oxyde de carbone, dont M. Leblanc a signalé le caractère éminemment vénéneux.

Au point de vue de la théorie de la combustion, la formation générale de l'acétylène n'est pas sans intérêt. En premier lieu, elle est contraire à cet axiome absolu, en vertu duquel l'hydrogène des corps hydrocarbonés brûlerait d'abord en totalité dans la combustion incomplète, en laissant le carbone libre. Or, dans la combustion incomplète de la naphtaline, $C^{20}H^8$, corps moins hydrogéné que l'acétylène, C^4H^2, qu'elle engendre, il faut bien admettre qu'une partie au moins du carbure primitif perd son carbone avant son hydrogène :

$$C^{20}H^8 = 4C^4H^2 + C^4.$$

En réalité, la combustion des composés hydrocarbonés ne s'effectue pas d'un seul coup, mais par une suite de décompositions. Les premières de ces décompositions donnent lieu à des produits spéciaux et qui dépendent de la nature particulière des corps combustibles : on sait, par exemple, que le premier produit de la combustion incomplète de l'alcool est l'aldéhyde. Puis viennent des produits généraux, formés dans toutes les combustions, et qui précèdent l'eau et l'acide carbonique. Jusqu'ici le charbon et l'oxyde de carbone étaient les seuls produits généraux de cette nature qui eussent été reconnus : les expériences développées dans la présente note conduisent à y ajouter l'acétylène.

Nouveau caractère pour l'analyse qualitative des gaz hydrocarbonés, par M. BERTHELOT.

La formation de l'acétylène permet de distinguer, par une analyse rapide et sans recourir à des mesures eudiométriques, un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, et les mélanges d'hydrogène avec de petites quantités de gaz des marais ou d'une vapeur hydrocarbonée quelconque, problème qu'il n'est pas rare de rencontrer dans l'étude des réactions organiques. Les deux mélanges fournissent également par leur combustion de l'eau et de l'acide carbonique; mais les seconds mélanges donnent seuls naissance à l'acétylène.

On peut d'ailleurs manifester ce dernier gaz par la combustion in-

(1) M. Arm. Moreau a eu l'obligeance de se joindre à moi pour cette expérience.

complète en présence du chlorure cuivreux ammoniacal, comme il a été dit dans la note précédente. On y réussit également en faisant traverser le mélange gazeux pendant deux ou trois minutes par une suite d'étincelles électriques, puis en y introduisant le réactif, ce qui fournit des résultats plus rapides et plus sensibles.

En effet, un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, soumis à l'action de l'étincelle pendant quelques minutes, ne fournit aucune trace appréciable d'acétylène, quoiqu'il puisse en fournir au bout de plusieurs heures, dans des conditions spéciales sur lesquelles je reviendrai. L'emploi de l'étincelle cesserait d'être concluant si l'hydrogène était mêlé avec du cyanogène ou du sulfure de carbone. Mais ce sont des cas exceptionnels.

Ce n'est pas que l'on ne puisse distinguer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, et un mélange spécial d'hydrogène et de gaz des marais, par le procédé suivant :

On agite le mélange gazeux (sur le mercure) avec son volume d'une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. L'oxyde de carbone est absorbé, tandis que le gaz des marais, et généralement les carbures forméniques, demeurent indissous.

On sépare le mélange gazeux du réactif à l'aide de la pipette Doyère, on le purifie en l'agitant avec un fragment de potasse humectée, puis on l'enflamme. Le mélange qui renfermait de l'oxyde de carbone ne fournit plus d'acide carbonique; tandis que le mélange qui renfermait du gaz des marais continue à en fournir : l'acide carbonique peut être ainsi manifesté facilement par l'action de l'eau de chaux, en opérant sur 200 ou 300 centimètres cubes d'un gaz qui renfermerait seulement quelques centièmes de gaz des marais.

Mais, d'une part, ce caractère peut laisser quelques doutes, surtout en ce qui touche l'absorption des dernières traces d'oxyde de carbone, lesquelles pourraient être prises pour du gaz des marais; d'autre part, l'emploi du chlorure cuivreux acide, surtout en masse aussi grande que celle sus-indiquée, peut absorber divers gaz hydrocarbonés

$$C^{2n}H^{2n},$$

ainsi que diverses autres vapeurs combustibles, que l'on serait ainsi exposé à prendre pour de l'oxyde de carbone. Pour écarter cette difficulté il faudrait recourir à la mesure des volumes gazeux absorbés aux dépens du mélange primitif par le brome, ce qui est une nouvelle complication.

La formation de l'acétylure cuivreux est exempte de cette double

incertitude, et elle s'applique en général d'une manière immédiate à tout gaz ou vapeur hydrocarboné, mélangé soit avec l'hydrogène, soit avec l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

Quelques remarques sur les propriétés de l'acétylène, par M. BERTHELOT.

Plusieurs auteurs ont signalé des différences sensibles entre les propriétés de l'acétylène préparé par diverses réactions.

Ainsi, d'après M. Reboul, l'acétylène préparé au moyen du bromure d'éthylène fournit du tétrabromure $C^4H^2Br^4$; tandis que celui que j'ai obtenu par la décomposition de la vapeur d'éther, avait donné naissance à un bibromure $C^4H^2Br^2$.

D'après un observateur dont le nom m'échappe, l'acétylène contenu dans le gaz de l'éclairage ne serait pas absorbé par le brome.

De là, cette opinion qu'il existerait divers carbures isomériques de la formule C^4H^2, capables de précipiter en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal.

Les faits cités plus haut sont exacts; mais ils ne démontrent pas l'isomérie des carbures sur lesquels on a expérimenté. En effet, le même acétylène, préparé au moyen de la vapeur d'éther, peut fournir avec le brome les trois réactions précédentes, d'après mes observations :

1° Dirigé en courant rapide, et sans purification complète, à travers le brome liquide, l'acétylène donne naissance au tétrabromure, pourvu que la réaction ait lieu avec élévation de température. La lumière joue peut-être aussi quelque rôle dans cette circonstance.

2° Dirigé lentement à travers du brome placé sous une couche d'eau, en opérant sur quelques litres seulement d'un gaz soigneusement purifié, et en évitant toute élévation de température, l'acétylène produit un bibromure $C^4H^2Br^2$.

3° L'acétylène bien pur, transvasé sur l'eau dans un petit flacon, puis agité dans le flacon avec du brome liquide, demeure souvent mélangé avec la vapeur de brome pendant plusieurs minutes sans réagir. Puis la réaction a lieu tout d'un coup et l'acétylène est absorbé.

Dans d'autres circonstances, l'absorption ne souffre au contraire aucun retard.

On voit que l'acétylène se comporte à cet égard tout autrement que l'éthylène, et surtout le propylène, lesquels sont toujours attaqués immédiatement par le brome.

On conçoit dès lors que l'acétylène, mêlé avec un volume considé-

rable d'un gaz étranger, et dirigé en courant rapide à travers le brome, puisse traverser le réactif sans être absorbé. Mais il n'y a pas là un cas d'isomérie.

L'action du chlore, d'ailleurs, reproduit les mêmes anomalies. En général, le chlore gazeux, mélangé sur l'eau avec l'acétylène, détone presque aussitôt, avec production d'acide chlorhydrique et de charbon.

Mais il arrive parfois que la réaction se fait attendre pendant plusieurs minutes; puis l'explosion a lieu, sans l'intervention apparente d'une circonstance nouvelle. Cette explosion s'opère aussi bien avec l'acétylène étendu de plusieurs fois son volume d'hydrogène ou d'acide carbonique, qu'avec l'acétylène pur. Elle s'opère également en présence d'un excès de chlore, ou en présence d'un excès d'acétylène. Elle exige le concours de la lumière diffuse; car j'ai pu conserver pendant plusieurs jours dans l'obscurité un mélange qui a détoné à l'instant même où j'ai enlevé le couvercle de la boîte dans laquelle il était contenu.

Ce n'est pas tout : le mélange d'acétylène et de chlore, au lieu de réagir brusquement et avec dépôt de charbon, peut réagir graduellement, en formant un chlorure $C^4H^2Cl^2$.

J'ai observé également, dans certains cas, l'absorption graduelle, et la formation du chlorure liquide commencer, puis l'expérience se terminer par une explosion, avec dépôt de charbon.

Enfin, la combinaison explosive étant produite après un délai préalable, tantôt le carbure est complétement séparé en carbone et acide chlorhydrique, tantôt une partie du carbure donne naissance à une vapeur spontanément inflammable au contact de l'air et qui paraît être l'acétylène chloré C^4HCl.

Toutes ces observations ont été faites avec l'acétylène préparé au moyen de l'éther.

Malgré les nombreux essais que j'ai tentés, je n'ai pas réussi à reconnaître avec une certitude suffisante les conditions qui déterminent les différences que je viens de signaler dans la réaction du chlore sur l'acétylène. Mais je pense que ces différences tiennent à une sorte d'inertie moléculaire de l'acétylène, laquelle s'oppose à ce que les réactions soient déterminées immédiatement et au moment même du mélange. Dès lors tout dépend de la condition qui fait cesser cette indétermination, c'est-à-dire de la présence d'une trace de vapeur étrangère, ou bien encore de l'intensité variable du phénomène calorifique qui se produit au point où l'attaque commence.

D'après mes analyses, la formule réelle de l'acétylure cuivreux bien lavé est la suivante :

$$C^4Cu^2H,Cu^2O$$

avec des traces de matières étrangères.

Celle de l'acétylure argentique est

$$C^4AgH,AgO$$

conformément aux analyses récemment publiées de M. Max Berend.

Examen chimique d'ornements retirés de tombes celtiques découvertes dans les tumulus de la forêt de Mackwiller (Bas-Rhin, arrondissement de Saverne), par **M. Émile KOPP.**

1. *Grand anneau en métal recouvert d'une croûte blanchâtre assez épaisse.* — Le grand anneau ayant été coupé à la lime présente un centre métallique assez fort, entouré d'une couche terreuse assez épaisse, à l'extérieur d'un blanc gris, à l'intérieur d'un gris bleuâtre à reflets verdâtres. Le diamètre de l'anneau = 163 millimètres ; son épaisseur totale avec la croûte est en moyenne de 7 millimètres ; l'épaisseur du métal, qui présente une forme sensiblement cylindrique, = 4 1/4 millimètres.

L'anneau métallique présente sur une section fraîche la couleur du cuivre pur, cependant un peu plus jaune blanchâtre (intermédiaire entre la couleur du laiton et celle du cuivre rouge).

Le métal est légèrement ductile, mais en l'entaillant à la lime, il se laisse cependant facilement casser ; grain grenu, fin, à éclat un peu mat.

Au chalumeau, une petite quantité du métal se laissait facilement fondre sur le charbon en un globule à surface noire. En chauffant de la limaille du métal sur le charbon à la flamme alternativement oxydante et réductrice, on remarquait une légère odeur alliacée arsénicale.

L'analyse fut faite de la manière suivante :

Le métal, bien nettoyé et débarrassé de toute trace de croûte par la lime, fut traité à chaud par l'acide azotique pur. La solution bleue, mais trouble par suite de la présence d'acide stannique, fut évaporée presque à siccité, étendue d'eau, filtrée, et l'acide stannique traité à deux reprises par de l'acide azotique bouillant ; il fut alors recueilli sur un petit filtre, bien lavé, séché, calciné et pesé.

La solution bleue fut concentrée au bain-marie avec addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique qui précipita un peu de chlorure d'argent. Ce dernier fut recueilli sur un filtre, lavé à l'eau bouil-

lante, séché, le filtre incinéré, les cendres avec le chlorure d'argent humectés dans une petite capsule en porcelaine avec quelques gouttes d'eau régale, le tout séché au bain-marie et chauffé ensuite assez fortement, mais non au rouge, avant de peser.

La solution bleue filtrée, ayant été additionnée d'acide sulfurique pur en léger excès, fut très-fortement concentrée au bain-marie dans une capsule. Presque tout l'acide azotique ayant été chassé, le résidu fut étendu d'eau et filtré. Sur le filtre resta une petite quantité de sulfate de plomb qui fut lavé, séché et pesé.

La solution filtrée de sulfate de cuivre fut précipitée par l'hydrogène sulfuré; le sulfure de cuivre recueilli sur un filtre, lavé, séché; le filtre brûlé, et le tout oxydé par l'acide azotique pur jusqu'à ce que le soufre mis en liberté fût presque jaune. Le soufre lavé fut brûlé à part dans une petite capsule en porcelaine, et la minime quantité de résidu qu'il laissa, réoxydée par l'acide azotique et ajoutée à la solution cuivrique. Cette dernière fut ensuite précipitée à l'ébullition par un excès de soude caustique. Le précipité noir d'oxyde de cuivre fut recueilli sur un filtre, lavé avec grand soin à l'eau bouillante, séché, calciné et pesé.

La liqueur saturée d'hydrogène sulfuré, dont le cuivre avait été précipité, fut enfin concentrée au bain-marie, additionnée de quelques gouttes d'acide azotique pour faire passer le fer à l'état de sel ferrique, et sursaturée à chaud par le carbonate de soude pur.

Il se précipita une petite quantité d'oxyde ferrique, qui fut recueilli sur un filtre, lavé, calciné et pesé.

Dans la seconde analyse, le cuivre et le plomb furent précipités ensemble par l'hydrogène sulfuré, et le plomb séparé du cuivre après l'oxydation des sulfures par l'acide azotique. Tous les précipités après la pesée furent examinés au chalumeau, pour isoler le métal et en constater de nouveau la nature et la pureté.

Résultats analytiques.

1gr,55 du grand anneau fournirent :

0,1530	acide stannique renfermant	0,1200	étain.
0,0085	chlorure d'argent	0,0064	argent.
0,0310	sulfate de plomb	0,0213	plomb.
0,7500	oxyde de cuivre	1,3980	cuivre.
0,0140	oxyde ferrique	0,0098	fer.
	Traces d'arsenic et indices de zinc	1,5555	

1gr,366 du même anneau fournirent :

0,1360 acide stannique renfermant	0,10700	étain.
0,0075 chlorure d'argent	0,00564	argent.
0,0245 sulfate de plomb	0,01673	plomb.
0,0080 oxyde ferrique	0,00560	fer.
1,5260 oxyde de cuivre	1,21870	cuivre.
Traces d'arsenic	1,35367	

Ces résultats calculés en centièmes donnent pour la composition du métal du grand anneau :

	I.	II.	Moyenne.
Étain	7,74	7,83	7,785
Cuivre	90,19	89,23	89,710
Argent	0,41	0,41	0,410
Plomb	1,36	1,22	1,290
Fer	0,63	0,41	0,520
	100,33	99,10	99,715

II. *Petit anneau.* — Le petit anneau, formé également d'un cercle métallique entouré d'une croûte blanchâtre, présentait un diamètre approximatif (l'anneau était en fragments) de 60 à 70 millimètres.

Épaisseur totale avec la croûte, 4 1/2 millimètres. Épaisseur moyenne du fil métallique, 2 millimètres.

Le fil n'était pas parfaitement rond, plutôt un peu aplati en ovale et bosselé. La croûte extérieure était blanc bleuâtre, manifestement plus blanche que celle du grand cercle; les couches intérieures étaient d'un bleu clair, sans nuance verdâtre. Le fil métallique est d'un beau jaune d'or, sans teinte cuivrée comme cela s'observait pour le grand anneau.

La marche analytique fut exactement la même et donna les résultats suivants :

0gr,942 de l'alliage jaune ont fourni :

0,160 acide stannique renfermant	0,1254	étain.
0,005 chlorure d'argent	0,0038	argent.
0,025 sulfate de plomb	0,0170	plomb.
1,000 oxyde de cuivre	0,7984	cuivre.
Traces de fer	0,9446	

Ces résultats calculés en centièmes donnent pour la composition de l'alliage du petit anneau :

Étain	13,312
Argent	0,403
Plomb	1,804
Cuivre	84,755
Fer	traces.
	100,274

III. *Anneau épais, noirâtre, d'apparence cornée.* — Diamètre intérieur, 64 millimètres. Diamètre extérieur, 98 millimètres. Hauteur, 40 millimètres.

Maximum d'épaisseur des parois au tiers de la hauteur, 18 millimètres. Poids de l'anneau, 207 grammes.

Bien nettoyé, l'anneau présente une surface lisse et polie, d'une nuance gris-noir ardoisé foncé. On y remarque des stries et de légères fissures, dont la direction est généralement perpendiculaire à l'axe de l'anneau et parallèle à sa base, vers laquelle elles s'inclinent cependant légèrement.

La matière se laisse entamer assez facilement par le couteau, tout en présentant une grande tenacité et en masse une certaine élasticité. La texture dans l'intérieur est fine, homogène, et la matière frottée avec un corps dur prend immédiatement un assez beau poli.

On peut chauffer la matière assez fortement (vers 200°) sans qu'elle se ramollisse. Chauffée plus fortement, elle dégage des gaz combustibles, prend feu et brûle avec une flamme très-brillante, laissant beaucoup de cendre rougeâtre agglomérée pour résidu.

On détacha à la scie un morceau pesant 37gr,10. Il fut calciné dans un four à moufle, où il brûla longtemps avec une flamme brillante et volumineuse. Il laissa pour résidu une matière agglutinée, ayant la même forme que le morceau, ressemblant à de l'argile calcinée, d'une couleur rouge brun, remplie de fissures parallèles lui donnant l'aspect de bois fossile à couches concentriques bien marquées, se clivant facilement dans le sens de ces fissures en lamelles assez minces.

Le morceau après calcination pesait 21gr,70. Il s'était donc brûlé 15gr,4 de matière combustible.

L'anneau est donc formé de :

Matière organique	41,50
Matière minérale	58,50
	100,00

La matière minérale est comme schisteuse ; elle est riche en silice, alumine, oxyde ferrique, avec une petite quantité de chaux et magnésie.

Un fragment d'anneau, calciné en vase clos, fournit une quantité abondante d'un produit huileux jaunâtre, se concrétant par le refroidissement et présentant une odeur à la fois rance, résineuse et bitumineuse, analogue à celle qui résulterait de la distillation d'un mélange de matières grasses ou cireuses, de résine et de bitume.

Avant 200°, il ne s'était dégagé pour ainsi dire qu'un peu d'eau ; à une température supérieure, il y eut apparition de vapeurs blanches, lourdes, facilement combustibles.

La matière de l'anneau, réduite en poudre fine par une râpe, abandonne à l'éther une petite quantité de substance blanche, solide, volatile, très-combustible.

Le résidu épuisé par l'éther abandonne à la benzine ou à l'huile de schiste rectifiée une substance jaunâtre, butyreuse, grasse au toucher, brûlant avec une flamme extrêmement brillante.

En traitant de la poudre de l'anneau par l'acide azotique, il y a dégagement abondant de vapeurs nitreuses ; le produit évaporé presque à siccité et repris par la soude caustique fournit une solution brune, d'où les acides précipitent une quantité notable de matière organique.

L'anneau paraît donc avoir été fabriqué soit au moyen de bois fossile bitumineux, soit directement avec des substances résineuses et bitumineuses dans lesquelles on a incorporé, probablement à chaud, de la poussière argileuse sèche ; le tout a été malaxé et moulé avec pression à chaud, puis desséché soit à l'air, soit à une température pas trop élevée.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air atmosphérique au-dessus de la mer d'Irlande, par M. T. E. THORPE (1).

Les analyses de M. Thorpe furent exécutées au commencement du mois d'août 1865, sur le navire-phare du Banc de Bahama, à 54° 21′ de latitude et 40° 11′ de longitude, non loin de Ramsey, île de Man, et à une distance à peu près égale des côtes d'Angleterre, d'Écosse et d'Irlande.

L'air fut recueilli à 4 heures du matin et à 4 heures du soir, c'est-

(1) *Chemical New's*, 1865, t. XII, n° 316, 22 déc., p. 297.

à-dire aux époques de minimum et de maximum de température, et toutes les conditions atmosphériques furent notées avec soin. La méthode d'analyse employée était la méthode alcalimétrique, et l'on faisait usage de solutions titrées d'eau de baryte et d'acide oxalique.

Les conclusions tirées des résultats analytiques sont les suivantes :

1° L'influence de la mer dans nos latitudes en absorbant l'acide carbonique de l'atmosphère n'est pas aussi grande que cela semblait résulter des anciennes expériences de Vogel.

2° La mer ne produit point dans nos latitudes une augmentation de la proportion d'acide carbonique dans l'air, comme l'avait trouvé M. Lewy pour l'atmosphère au-dessus de l'océan Atlantique près de l'équateur.

3° Les différences observées par M. Lewy entre l'air du jour et de la nuit dans l'Atlantique ne sont point perceptibles dans l'atmosphère de la mer d'Irlande.

4° Au mois d'août 1865 la moyenne de la proportion d'acide carbonique dans l'air, au-dessus de la mer d'Irlande, était 3,08 vol. sur 10,000 vol. d'air. Minimum 2,92. Maximum 3,32.

Dissociation de l'oxyde de carbone, des acides sulfureux, chlorhydrique et carbonique; décomposition de l'ammoniaque, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

Dans une communication antérieure (2), M. Deville a fait voir comment on pouvait obtenir la dissociation (décomposition partielle à une température inférieure au point fixe de décomposition totale) de l'oxyde de carbone au moyen d'un appareil spécial dont la description ferait ici double emploi. Rappelons seulement que cet appareil se compose essentiellement d'un tube de porcelaine qu'on peut chauffer à la température la plus élevée, et qui est traversé dans toute sa longueur par un tube métallique étroit maintenu à la température ordinaire au moyen d'un courant d'eau. L'anneau cylindrique dans lequel circule le gaz mis en expérience se trouve ainsi composé de deux parois dont les températures peuvent différer de 1500 degrés.

1° *Acide sulfureux.* — Si l'on fait traverser cet appareil, à une température de 1200 degrés environ, par un courant d'acide sulfureux entièrement sec et absorbable par l'eau, on obtient, sans la moindre difficulté, une décomposition partielle de l'acide sulfureux en soufre

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 317 (1865).

(2) Voyez dans ce volume, p. 8.

et acide sulfurique anhydre. Le tube métallique était en cuivre recouvert par la galvanoplastie d'une couche épaisse d'argent pur, l'argent n'exerçant, comme on le sait, aucune action sensible sur l'acide sulfureux vers 300 degrés, et à plus forte raison à 10 degrés, température à laquelle est constamment maintenu le métal. Lorsque le courant d'acide sulfureux a passé pendant quelques heures, on retire de l'appareil le tube d'argent fortement noirci et sulfuré à sa surface, et couvert en outre d'une couche d'acide sulfurique anhydre qui attire immédiatement l'humidité de l'air, et produit dans la solution de chlorure de baryum un précipité considérable.

L'acide sulfureux s'est donc dissocié ou incomplétement décomposé en soufre qui s'est déposé sur l'argent, et en oxygène qui, rencontrant l'excès d'acide sulfureux dans des circonstances déterminées plus loin, l'a transformé en acide sulfurique anhydre. L'acide sulfureux a toujours été considéré jusqu'ici comme entièrement indécomposable par la chaleur.

Il existe des relations intimes entre les effets de l'étincelle électrique et les décompositions ou combinaisons réalisées au moyen des tubes chaud et froid.

Ainsi l'acide sulfureux est décomposé par l'étincelle électrique de l'appareil de Ruhmkorff en soufre et acide sulfurique. On le démontre au moyen de deux expériences très-simples. On remplit deux petits eudiomètres gradués d'acide sulfureux pur; dans l'un on met quelques gouttes de chlorure de baryum dissous dans de l'eau saturée d'acide sulfureux; dans l'autre on met de l'acide sulfurique monohydraté. On fait passer dans les deux tubes l'étincelle électrique pendant quelques jours, et l'on voit le mercure (1), sur lequel reposent les deux eudiomètres, monter jusqu'aux fils de platine, c'est-à-dire remplacer entièrement le gaz qui disparaît. Il se dépose une quantité notable de soufre sur le verre au sommet des éprouvettes, et l'acide sulfurique, produit en même temps, se dissout, soit dans le chlorure de baryum, en y faisant naître un dépôt de sulfate de baryte, soit dans l'acide sulfurique monohydraté, en le transformant en acide de Nordhausen.

Lorsqu'on traite par l'étincelle 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène sur l'acide sulfurique monohydraté, les gaz se combinent entièrement et très-rapidement en produisant de l'acide sulfurique

(1) Dans ces expériences il faut toujours recouvrir la surface libre du mercure avec une couche d'acide sulfurique concentré, pour empêcher l'air de pénétrer dans l'intérieur de l'eudiomètre, en suivant les parois du verre que ne mouille pas le mercure.

anhydre absorbé par l'acide monohydraté et sans dépôt de soufre. Cette expérience prouve que la production de l'acide sulfurique dans la dissociation de l'acide sulfureux est un phénomène secondaire qui suit la décomposition préalable de l'acide sulfureux en soufre qui se dépose et en oxygène qui se fixe à l'état naissant sur l'excès d'acide sulfureux.

2° *Acide chlorhydrique.* — L'acide chlorhydrique a résisté jusqu'ici à toutes les épreuves qu'on lui a fait subir pour le décomposer en ses éléments au moyen de l'action simple du feu. Cela se conçoit facilement : d'abord, sa tension de dissociation aux températures élevées est manifestement très-faible, et le chlore se combine avec l'hydrogène si facilement, qu'on n'imagine pas que les éléments, momentanément séparés sous l'influence du feu, puissent rester isolés pendant le refroidissement du gaz. Il a donc fallu avoir recours à un artifice que permet de réaliser l'emploi des tubes chaud et froid.

L'auteur s'est servi d'un tube argenté frotté avec du mercure qui, en s'amalgamant avec l'argent du tube, produit à sa surface une couche miroitante dans laquelle le mercure doit entrer pour une faible proportion. M. Pébal et M. Deville ont démontré que le mercure ne s'attaque pas du tout au contact de l'acide chlorhydrique à la température de 360 degrés, tandis qu'il absorbe le chlore avec une extrême facilité. L'auteur fit passer dans les tubes *chaud et froid* de l'acide chlorhydrique (entièrement absorbable par l'eau et dépouillé de chlore par le contact prolongé d'une solution de vitriol vert), entre la paroi du tube de porcelaine chauffé vers 1500 degrés et la surface maintenue à 10 degrés d'un tube d'argent amalgamé. Il obtint au bout de quelques heures un résultat des plus nets. Le mercure et même l'argent s'étaient légèrement chlorurés à la surface, car en mouillant le tube amalgamé avec de l'ammoniaque, le tube noircit et l'ammoniaque s'empara d'une petite quantité de chlorure d'argent. Il s'était donc formé du chlore, et dans une opération où l'on avait mis un soin particulier à construire des appareils clos avec une extrême perfection, on recueillit quelques centimètres cubes d'un gaz inflammable qui renfermait une notable proportion d'hydrogène. Néanmoins ces quantités de chlore et d'hydrogène sont très petites, ce qui conduit à admettre pour l'acide chlorhydrique une tension de dissociation sensible, mais très-faible à la température de 1500 degrés (1) environ.

(1) Quand la température a été fort élevée, on trouve à la surface du tube froid un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure de potassium provenant de l'action qu'exerce l'acide chlorhydrique sur le feldspath dont est vernissée la porcelaine.

L'action de l'étincelle électrique sur l'acide chlorhydrique gazeux amène exactement aux mêmes conclusions.

En faisant passer au travers de l'acide chlorhydrique pur et sec contenu dans un eudiomètre plongeant dans le mercure, les étincelles d'un appareil de Ruhmkorff pendant quatre fois vingt-quatre heures, le volume a d'abord diminué; en même temps la surface du mercure s'est ternie en se recouvrant de chlorure; puis le volume est devenu invariable et l'altération du mercure a cessé. Enfin l'analyse du gaz restant y a décelé la présence de l'hydrogène.

		Quantité décomposée
Volume de l'acide chlorhydrique	312	
Volume de gaz après l'action des étincelles	290	
Volume de l'hydrogène	13	0,07
Volume de l'hydrogène calculé	11	

Ce résultat correspond à une tension de dissociation extrêmement petite.

3° *Oxyde de carbone.* — Dans sa dernière communication, M. Deville a fait voir que les tubes chaud et froid permettaient de dissocier l'oxyde de carbone en formant de l'acide carbonique et du charbon. Il en résulte que l'oxyde de carbone doit se transformer partiellement en acide carbonique, même en présence du charbon.

En effet, si l'on introduit dans un tube de verre vert taré une quantité pesée de noir de fumée calciné longtemps dans une atmosphère d'oxyde de carbone, si l'on fait passer sur ce noir de fumée de l'oxyde de carbone rigoureusement pur et qu'enfin on recueille dans l'eau de baryte ou dans la potasse, contenue dans un tube de Liebig, le gaz qui sort de l'appareil, on constate que le poids du tube à noir de fumée augmente sensiblement par suite du dépôt de charbon qui s'y produit, et qu'une quantité correspondante d'acide carbonique s'est fixée dans les tubes absorbants. Cette dissociation est très-faible à la température de fusion du verre, température qu'il faut pourtant atteindre, ce qui rend la dernière opération très-délicate. Aussi n'a-t-on obtenu après quelques heures que 4 milligrammes de charbon déposé dans le noir de fumée et 18 milligrammes d'acide carbonique. Mais si l'on remplace le verre par la porcelaine et qu'on se contente de peser l'acide carbonique, on peut, à une température inférieure au point de fusion de l'argent, produire très-rapidement plusieurs décigrammes de gaz acide carbonique en faisant passer 10 à 15 litres d'oxyde de carbone pur sur du noir de fumée calciné. Ceci démontre la proposition, en apparence

paradoxale, que l'oxyde de carbone se transforme partiellement en acide carbonique au contact du charbon porté au rouge.

De même l'acide carbonique peut se transformer partiellement ou se dissocier en oxyde de carbone et oxygène à une haute température, et cela en présence d'un excès d'oxygène. Il en résulte qu'un mélange d'oxygène et d'acide carbonique qui traverse un tube de porcelaine rouge contient de l'oxyde de carbone. Cette proposition, paradoxale en apparence, comme la première, est pourtant démontrée par les mémorables expériences par lesquelles MM. Dumas et Stas ont fixé l'équivalent du carbone. Ils ont vu que le diamant, le graphite, le carbone enfin, brûlant dans un grand excès d'oxygène, ne donnaient jamais de l'acide carbonique pur, mais toujours un mélange de ce gaz avec des quantités notables d'oxyde de carbone qu'il fallait faire passer au travers de l'oxyde de cuivre rougi afin d'obtenir un gaz entièrement absorbable par la potasse.

L'étincelle électrique agissant à la manière des tubes chaud et froid montre tous ces phénomènes de dissociation au plus grand jour : elle servirait même à les mesurer, si l'on savait la température qu'elle peut communiquer aux particules de gaz qu'elle traverse, température qui dépend nécessairement de la chaleur spécifique et de la densité du gaz.

En mettant dans un eudiomètre 220 volumes d'oxyde de carbone pur et faisant passer l'étincelle pendant soixante-douze heures, le volume se réduit à 217 ou 217,5. Dans ce gaz la potasse indique 5 volumes d'acide carbonique (1), ce qui fait que la quantité d'oxyde de carbone décomposé par l'étincelle n'est que les 22 millièmes de la quantité totale. La tension de dissociation de l'oxyde de carbone est donc faible ; cependant elle est suffisante pour qu'on puisse, en la détruisant à chaque instant, obtenir la décomposition totale de l'oxyde de carbone en charbon et acide carbonique. C'est ce qu'on réalise en introduisant une dissolution sursaturée de potasse au-dessus du mercure dans l'eudiomètre. Le sommet du tube se remplit d'une neige de noir de fumée très-léger qu'on fait tomber de temps en temps pour permettre à l'étincelle de se développer librement, et le mercure monte jusqu'aux fils de platine. L'oxyde de carbone s'est transformé intégralement en charbon déposé sur le verre et en acide carbonique absorbé par la potasse. Il faut cinq ou six fois vingt-quatre heures pour que le phénomène soit complet.

(1) Le résidu est de l'oxyde de carbone entièrement absorbable par le protochlorure de cuivre.

4° *Acide carbonique.* — Les expériences que M. Deville avait faites sur la dissociation de l'acide carbonique lui ont fait présumer que la tension de dissociation de ce gaz à des températures voisines de 1200 degrés devait être déjà très-forte. Et, en effet, la décomposition par l'étincelle de l'acide carbonique s'est effectuée de telle façon, que le gaz a augmenté d'un septième de son volume après trois fois vingt-quatre heures; et comme cette augmentation indique exactement la moitié de l'acide carbonique décomposé, on voit qu'elle est égale aux 38 centièmes du volume employé. L'analyse du gaz restant a donné les résultats suivants :

		Rapport des volumes.
Oxygène	12,2	1
Oxyde de carbone	24,0	2
Acide carbonique	63,8	5
	100,0	

On rend la décomposition de l'acide carbonique complète en mettant à la surface du mercure dans l'eudiomètre une boule de phosphore. On obtient ainsi au bout de quelques jours, au lieu de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone pur ayant le même volume que le gaz employé. Pour que la décomposition soit complète, il faut de temps en temps exciter l'oxydabilité du phosphore en le fondant à l'aide de quelques charbons. Il arrive alors que la combustion vive du phosphore peut se développer dans l'éprouvette avec dégagement d'acide phosphorique en flocons. Au bout de vingt-quatre heures, la décomposition de l'acide carbonique est déjà presque complète, comme le prouve l'analyse suivante :

Acide carbonique restant	36
Oxyde de carbone pur	290
Acide carbonique employé	326

5° *Ammoniaque.* — Si l'on soumet du gaz ammoniac à l'action de l'étincelle pendant quelques heures, jusqu'à ce que son volume paraisse exactement doublé, on n'observe pas d'absorption sensible en introduisant quelques gouttes d'eau dans l'eudiomètre : il semble donc que la décomposition soit complète. Mais si, au lieu d'eau, on fait passer quelques bulles d'acide chlorhydrique gazeux, une fumée très-légère trouble d'une manière manifeste le mélange d'azote et d'hydrogène dans lequel s'est transformée l'ammoniaque. Cette transformation n'est donc pas absolue. C'est ce qui rend facilement explicable l'expérience suivante. Après avoir décomposé 1 volume d'ammoniaque

aussi parfaitement que possible par l'étincelle, ce qui donne 2 volumes d'un mélange d'azote et d'hydrogène, on introduit dans l'eudiomètre 1 volume d'acide chlorhydrique gazeux et l'on fait passer l'étincelle de nouveau pendant huit à dix heures. Au bout de ce temps la partie supérieure de l'appareil est tapissée d'une couche de sel ammoniac et le mercure est monté jusqu'aux fils de platine.

Pour faire l'expérience plus exactement, il vaut mieux introduire dans le mélange d'hydrogène et d'azote un peu moins que la moitié de son volume d'acide chlorhydrique, faire passer l'étincelle jusqu'à ce que le mercure cesse de monter, et analyser le résidu. Voici les résultats de cette opération :

				Rapports.
Gaz ammoniac	53		53	1
Azote et hydrogène après l'étincelle	106		106	2
Acide chlorhydrique ajouté	47	47	52,5	1
Résidu (azote et hydrogène)	$11 \times {}^{1}/_{2}$	5,5		

En faisant passer au travers de l'appareil *chaud et froid* un mélange bien purifié d'azote et d'hydrogène obtenu par la décomposition de l'ammoniaque au moyen du cuivre porté au rouge et d'acide chlorhydrique gazeux dans des proportions à peu près équivalentes, on réussit à déposer sur le tube froid de très-petites quantités de chlorhydrate d'ammoniaque. Pour opérer avec rigueur, il faut faire circuler les gaz avant et après leur mélange à travers de longs tubes froids et remplis de ponce sulfurique : pour constater la présence de l'ammoniaque dans le dépôt salin fort complexe (1) qui recouvre le tube froid, il faut imprégner sa surface d'une dissolution concentrée de potasse. A l'odeur qui se développe et à la fumée blanche qui se forme autour d'une baguette mouillée d'acide chlorhydrique, on reconnaît facilement l'ammoniaque.

Ainsi se continue cette analogie frappante entre les effets produits sur les corps composés ou sur les mélanges de gaz par l'étincelle électrique d'une part, et de l'autre par les tubes chaud et froid, les corps éprouvant dans les deux cas l'influence d'un refroidissement brusque après avoir été portés à la température la plus élevée.

(1) Ce dépôt, dont les éléments sont enlevés en partie au feldspath de la porcelaine (*voir* la note ci-dessus), est un obstacle au développement intégral du phénomène : il annule très-rapidement la conductibilité de la paroi refroidie, ce qui explique pourquoi le sel ammoniac est directement et exclusivement appliqué sur la surface métallique.

Du phénomène de la dissociation dans les flammes homogènes, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

Lorsqu'on fait écouler par un orifice étroit, avec une vitesse convenable, un mélange intime d'hydrogène et d'oxygène ou d'oxyde de carbone et d'oxygène dans les proportions nécessaires pour former soit de l'eau, soit de l'acide carbonique, on obtient, en mettant le feu au courant gazeux, ce qu'on appelle le *dard d'un chalumeau à gaz tonnants*. C'est l'étude de la composition chimique de cette flamme et de la distribution de la chaleur dans son intérieur qui fera le sujet de cette communication.

Pour simplifier les explications, l'auteur ne parle d'abord que du dard du chalumeau à oxyde de carbone et oxygène, se réservant de montrer plus tard que tous les faits observés et leurs conséquences se retrouvent identiques, si l'on substitue dans l'expérience l'hydrogène à l'oxyde de carbone.

Lorsqu'un mélange intime d'oxyde de carbone et d'oxygène s'échappe d'un chalumeau par une ouverture de 5 millimètres carrés de section, sous une pression de 10 à 18 millimètres d'eau, le dard produit est une flamme des plus tranquilles, d'une couleur bleue très-intense à sa base, incolore ou à peine jaunâtre à sa partie supérieure; elle a environ 70 à 100 millimètres de haut dans ses parties les plus visibles.

Si l'on observe cette flamme avec attention, on voit qu'elle est composée d'un double cône, l'un extérieur et l'autre intérieur, ayant tous deux pour base le cercle de section du chalumeau : la hauteur du cône intérieur est de 10 millimètres environ. En puisant les gaz dans ce cône au moyen de l'appareil qui va être décrit, on peut démontrer que la combinaison ne s'y effectue nullement, parce que la vitesse du déplacement des molécules est supérieure à la vitesse (très-petite pour l'oxyde de carbone et l'oxygène) d'inflammation ou de propagation de la chaleur (2) dans le mélange.

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 884 (1865).

(2) Pour déterminer cette vitesse, on fait décroître graduellement la pression sous laquelle les gaz mélangés sortent du chalumeau; on voit alors le cône s'abaisser peu à peu et disparaître enfin lorsque la pression n'est plus que de 4 ou 3 millimètres d'eau. Une explosion des plus violentes se produit dans les tubes de caoutchouc qui amènent les gaz; on détermine le débit à ce moment même, et on en déduit la vitesse par un calcul très-simple. Il ne faut pas confondre la vitesse de la propagation de la flamme à l'air libre avec la vitesse de propagation d'une explosion en vases ou tubes plus ou moins clos. Dans ce cas, il faut tenir compte, non-seulement de la vitesse de propagation de la chaleur dans le mé-

Le cône extérieur est formé par la flamme elle-même, c'est-à-dire par le gaz en combustion.

1° *Distribution de la chaleur dans la flamme.* — Si l'on met un fil de platine à une hauteur de 5 à 6 centimètres au-dessus de l'orifice du chalumeau et au centre de la flamme, il ne fond pas. Son éclat augmente d'autant plus qu'on le fait descendre et qu'on le rapproche davantage du cône intérieur. La fusion commence à 1 ou 2 centimètres au-dessus de ce cône; elle devient de plus en plus rapide au fur et à mesure qu'on s'en rapproche. Enfin, au sommet du cône il y a une chaleur développée tellement forte, que le fil de 1 millimètre d'épaisseur se transforme en petites sphères qui se détachent rapidement, et que des étincelles analogues à celles qui accompagnent la combustion du fer sont lancées dans tous les sens. C'est un caractère qui accompagne toujours la fusion du platine lorsqu'on s'élève bien au-dessus de son point fixe de fusion.

Ainsi, le maximum de température est au sommet du cône intérieur, au plus bas de la flamme bleue, et cette température diminue au fur et à mesure que l'on s'élève dans la flamme. C'est dire que les molécules d'oxygène et d'oxyde de carbone sont portées presque subitement à la température la plus élevée qu'elles puissent produire. A partir de l'endroit le plus bas, où existe ce maximum, les gaz se refroidissent rapidement par contact avec l'air et par rayonnement, comme le ferait un jet de vapeur sortant d'une chaudière et se répandant dans une atmosphère plus froide que toute température connue.

2° *Composition de la flamme à diverses hauteurs.* — Pour résoudre cette question par l'expérience, il faut employer un petit appareil dont le principe a déjà été décrit dans un précédent Mémoire. On plonge dans la flamme un tube en argent, à parois minces, de 1 centimètre environ de diamètre, et percé d'un trou de $^2/_{10}$ de millimètre environ. Ce trou doit être tourné en bas et placé exactement sur l'axe de la flamme. Un courant d'eau froide, commandé par un robinet, traverse

lange, mais encore de la vitesse considérable communiquée aux molécules par leur expansion subite.

Le refroidissement produit par l'expansion des gaz sortant sous pression d'une ouverture étroite n'exerce aucune influnece sur l'inflammabilité du mélange détonant. M. Dumas, dans ses leçons à la Sorbonne, éteignait une bougie avec le jet d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène fortement comprimés, et s'écoulant par un chalumeau. Dans les circonstances où il opérait, la différence de température entre les gaz mélangés et l'air extérieur étant au plus de 4 ou 5 degrés, comme on le démontre facilement par le calcul, est amplement comprise dans les variations de la température avec les saisons, et l'expérience est possible en tout temps.

le tube d'argent et s'échappe par un tube de verre deux fois recourbé, long de 1m50 environ dans sa partie verticale, et plongeant dans une cuve à eau. Au moyen du robinet, on donne à l'eau une vitesse telle, que sa chute dans le tube vertical détermine une aspiration au travers du trou placé au milieu de la flamme. Celle-ci, sous l'influence de cette trompe, pénètre en partie dans le tube d'argent, et subit, au contact de l'eau, un refroidissement aussi instantané que possible. Les gaz absorbés par la trompe restent à très-peu près dans l'état de combinaison ou de décomposition où ils sont dans la flamme, au moment où on les prend. Cela ne serait pourtant absolument vrai qu'avec un refroidissement infiniment rapide qui n'est pas réalisable. Aussi les nombres qui représentent les proportions des gaz dissociés ou plutôt non combinés dans la flamme doivent-ils être considérés comme un minimum par rapport à la tension maximum de dissociation pour la température que les gaz possèdent au moment où ils sont puisés.

Les gaz absorbés dans le milieu de la flamme sont entraînés avec l'eau dans la cuve et transportés immédiatement par une sorte d'éprouvette tubulée dans une autre cuve pleine de potasse, où ils perdent leur acide carbonique et sont recueillis dans des tubes longs également remplis avec la lessive caustique.

On en fait ensuite l'analyse.

Pour connaître approximativement les quantités relatives d'oxyde de carbone et d'oxygène combinés ou non combinés, on introduit dans ces gaz de 1 à 2 p. °/₀ d'azote. Mais cette méthode de calcul donne encore ici un minimum à cause de la diffusion de l'azote de l'air à travers la flamme, conformément aux expériences de M. Hilgard et de M. Landolt (1).

Voici les résultats auxquels l'auteur est arrivé dans un très-grand nombre d'expériences toutes concordantes :

Section de l'ouverture du chalumeau	5 millim. carrés.
Dépense du mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone par seconde	47 centim. cubes.
Pression du gaz à la sortie en hauteur de mercure	$1^{mm},4$.
Hauteur de la flamme bleue, environ de	67 à 70 millimètres.

(1) *Voy.* Hilgard, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 120 (1854), et Landolt, *Poggendorff's Annalen* t. XCIX, p. 389 (1856).

(*Tableau*)

HAUTEUR DE LA PRISE DE GAZ au-dessus de l'ouverture du chalumeau.	COMPOSITION DES GAZ.	DÉSIGNATION DES TEMPÉRATURES correspondant à ces diverses hauteurs.
67 millimètres..........	Ox. de carbone.. 0,2 Oxygène........ 21,3 Azote.......... 78,5 100,0	Fusion de l'argent ou au-dessus.
54 millimètres..........	Ox. de carbone.. 6,2 Oxygène........ 28,1 Azote.......... 65,7 100,0	Fusion de l'or.
44 millimètres..........	Ox. de carbone.. 10,0 Oxygène........ 20,0 Azote.......... 70,0 100,0	Platine presque blanc.
35 millimètres..........	Ox. de carbone.. 17,3 Oxygène........ 24,8 Azote.......... 57,9 100,0	Platine blanc.
28 millimètres..........	Ox. de carbone.. 19,4 Oxygène........ 26,5 Azote.......... 54,1 100,0	Platine très-blanc.
18 millimètres..........	Ox. de carbone.. 29,0 Oxygène........ 25,1 Azote.......... 45,9 100,0	Platine éblouissant.
15 millimètres..........	Ox. de carbone.. 40,0 Oxygène........ 32,9 Azote.......... 27,1 100,0	Commencement de fusion du platine.
12 millimètres..........	Ox. de carbone.. 47,0 Oxygène........ 36,0 Azote.......... 17,0 100,0	Le platine fond.
10 millimètres, un peu au-dessus du cône intérieur..............	Ox. de carbone.. 55,3 Oxygène........ 35,3 Azote.......... 9,4 100,0	Le platine fond très-vite; étincelles.
10 millimètres, au sommet du cône intérieur, un peu en dedans........	Ox. de carbone.. 55,1 Oxygène........ 36,5 Azote.......... 8,4 100,0	Fusion du platine avec étincelles nombreuses; rapidité extrême.
0, à la sortie; gaz venant des réservoirs........	Ox. de carbone.. 64,4 Oxygène........ 33,3 Azote.......... 2,3 100,0	

Cette série d'observations et de mesures prouve de la manière la plus complète et la plus régulière :

1° Que la température va en croissant depuis l'extrémité inférieure de la flamme jusqu'au sommet du cône intérieur placé à sa partie supérieure ;

2° Que le rapport des gaz non combinés (oxyde de carbone et oxygène) aux gaz combinés (acide carbonique) va en croissant depuis l'extrémité supérieure du dard, où l'acide carbonique existe seul, jusqu'à la partie inférieure, où les $^2/_3$ tout au plus des gaz oxygène et oxyde de carbone sont unis entre eux. Cette conclusion étonne au premier abord, mais elle est la vérification synthétique de toutes les recherches faites par M. Deville jusqu'à ce jour sur la dissociation par la voie analytique. En effet, il a démontré par les procédés les plus rigoureux qu'en échauffant à 1000 ou 1200 degrés l'acide carbonique dans un tube de porcelaine, on le transformait partiellement en oxyde de carbone et oxygène. Il a fait voir, en outre, que la tension des gaz décomposés ou dissociés augmente dans la masse totale en même temps que la température elle-même s'accroît. Il est bien clair d'après cela que si l'on acquiert le moyen d'avoir la composition de la flamme à son point le plus chaud, c'est là que l'on trouvera la plus grande quantité de gaz non combinés.

La décomposition des corps gazeux s'effectue donc dans ce cas comme la production des vapeurs au-dessus d'un liquide. Si l'on compare l'ébullition à la décomposition totale, la tension des vapeurs au-dessous du point d'ébullition sera équivalente à la tension de dissociation (ou décomposition partielle).

De même, la condensation des vapeurs est le phénomène le plus semblable, dans sa cause et dans ses effets, à la combinaison chimique.

Si l'on admet que le choc des molécules qui se rapprochent d'une manière subite est la cause de la chaleur (transformation de la chaleur latente en chaleur sensible), cette cause est la même pour deux molécules de même nature qui passent de l'état de vapeur à l'état liquide en se condensant, et pour des molécules hétérogènes qui se combinent pour donner un composé nouveau.

Aussi, tout doit être rigoureusement identique dans ces cas où la chaleur latente, se transformant en chaleur sensible, apporte dans le phénomène :

1° Point fixe de condensation des vapeurs (1) ou de combinaison;

(1) Pourvu, bien entendu, que la vapeur ne produise pas un travail et que les pressions soient invariables.

2° Point fixe d'ébullition ou de décomposition;

3° Évaporation au-dessous du point d'ébullition; dissociation au-dessous du point fixe de décomposition.

D'après cela, la constitution d'un dard de chalumeau à gaz tonnants doit être entièrement assimilable à un jet de vapeur qui sort sous une faible pression pour se répandre dans l'air (1).

Lorsqu'un jet de vapeur se projette dans l'atmosphère sous une faible pression, il se produit un cône intérieur où la condensation est nulle. A partir de l'orifice (ou plus exactement du sommet de ce cône) et en montant, la température va en diminuant, et la quantité d'eau condensée va en augmentant à cause du rayonnement et à cause du contact de l'air. Par suite, la tension de la vapeur décroît elle-même jusqu'à devenir nulle au sommet du jet de vapeur, si la température ambiante est suffisamment faible. De plus, si l'on met un morceau de glace dans le jet de vapeur, il fondra d'autant plus vite qu'on le rapprochera davantage de l'orifice du générateur, d'abord parce que la température va croissant, et surtout parce que la chaleur latente de la vapeur y sera plus abondante.

Dans le dard du chalumeau, on a le même cône intérieur, parce que la vitesse d'écoulement est supérieure à la vitesse de propagation de la chaleur dans l'intérieur de la masse gazeuse. La température va en diminuant et la quantité de gaz combinés va en augmentant à cause du rayonnement et à cause du contact de l'air. Par suite, la tension de dissociation décroît elle-même jusqu'au sommet de la flamme, où elle est nulle. De plus, si l'on met une masse de platine (ce qui produit le même effet que la glace dans la vapeur d'eau), elle fondra d'autant plus vite qu'on la rapprochera davantage du chalumeau, d'abord parce que la température va croissant, et ensuite parce que la chaleur latente de combinaison, existant encore dans les molécules non combinées, active la fusion du platine.

Bien plus, dans le dard du chalumeau on peut constater que le maximum de chaleur s'observe avec le fil de platine un peu au-dessous du sommet du cône intérieur, là où les gaz ne sont nullement combinés. Cela tient évidemment à ce que le platine fondant ou incandescent abaisse en même temps la température de la flamme, et abaisse, en échauffant les couches inférieures, le niveau de la combustion dans les gaz non combinés qui affluent à l'orifice du chalumeau.

(1) Pour que tous les effets fussent absolument comparables, il faudrait que la température de la vapeur fût plus élevée de 400° environ que la température de l'air ambiant, ce qui ne peut que s'imaginer.

On voit jusqu'à quel point se confondent dans ces phénomènes les effets de ces deux forces, ou agents hypothétiques que l'on appelle l'affinité et la cohésion, et qui interviendraient dans le changement d'état des corps.

Sur les sulfures, par M. J. PELOUZE (1).

Henri Rose avait démontré que l'eau décompose le sulfure de calcium; on connaît le peu de solubilité de la chaux, on pouvait conclure *a priori* que : un sulfure alcalin versé dans une dissolution de chlorure de calcium donnerait naissance à un bisulfhydrate de chaux et à un dépôt de chaux caustique. La même réaction doit se produire si au chlorure de calcium on substitue le chlorure de magnésium, avec cette circonstance spéciale que le bisulfhydrate de magnésie ne résiste pas à l'ébullition; il se décompose en magnésie et en acide sulfhydrique.

On sait que les sulfures alcalins versés dans des sels d'alumine et de glucine donnent un dégagement d'acide sulfhydrique avec dépôt de ces bases à l'état hydraté.

On sait que le sulfate de chaux réduit par l'oxyde de carbone donne du sulfure très-blanc, très-pur, que ce sulfure est à peine soluble dans l'eau, et que c'est à son insolubilité qu'il faut attribuer sa résistance à la décomposition.

On sait que le sulfure de calcium étant décomposable par l'eau en sulfhydrate de sulfure et en chaux, cette base ne peut pas, dans ces conditions de décomposition, ramener le sulfhydrate de sulfure à l'état de monosulfure.

M. Pelouze a soumis ces faits connus et ces données acquises au contrôle de ses expériences; les faits ont été reproduits, les données se sont trouvées confirmées. Bw.

Note sur l'existence du rubidium, du vanadium, etc., dans le basalte, par M. Th. ENGELBACH (2).

Les métaux suivants ont été découverts dans le basalte d'Annerod, près de Giessen : *lithium* et *rubidium; cuivre*, 0,104 p. $^0/_0$; *cobalt, plomb, étain*, traces; *titane*; environ 1 p. $^0/_0$ d'acide titanique; *chrome* et *vanadium*. Dans deux traitements faits d'après la méthode de M. Wœhler,

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 108.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 123.

on a trouvé en moyenne 0,026 % d'oxyde de chrome pur et 0,012 % d'acide vanadique pur, se prenant en masse cristalline après le refroidissement. 2 grammes de substance suffisent pour découvrir ces deux métaux, si l'on emploie le procédé suivant : on réduit l'échantillon en poudre fine, on fond avec plusieurs fois son poids de carbonate de soude avec addition d'une trace de salpêtre. On épuise la masse fondue avec de l'eau bouillante, on évapore après avoir ajouté du sel ammoniac pour séparer la silice, on reprend le résidu par l'eau et l'acide chlorhydrique, on réduit par l'évaporation à un petit volume, on ajoute une trace d'hydrogène sulfuré, on filtre, on sursature par l'ammoniaque, et on fait passer un excès d'hydrogène sulfuré. On obtient alors un précipité (*a*) d'oxyde de chrome et une solution rouge-cerise qui renferme du sulfovanadate. Malheureusement, cette solution ne donne pas un spectre d'absorption caractéristique. Le soufre précipité de cette solution par l'acide chlorhydrique présente une teinte brunâtre et donne avec le sel de phosphore la perle caractéristique. Quant au précipité (*a*), on y reconnaît facilement la présence du chrome en le fondant avec du borax qui se colore en vert, soit à la flamme oxydante, soit à la flamme réductrice.

L'auteur ajoute qu'il a mis le plus grand soin à s'assurer de la pureté des réactifs et à constater l'absence de l'acide vanadique dans la soude employée.

Sur la constitution de l'acide hyponiobique et de l'acide tantalique et sur leur association dans le règne minéral, par M. C. MARIGNAC (1).

L'analyse du fluorure hyponiobique ayant montré que ce corps contient 3 atomes de fluor, M. Marignac en avait conclu qu'il devait être un oxyfluorure $NbOFl^3$, et que l'acide hyponiobique avait pour formule

$$Nb^2O^5.$$

L'auteur a trouvé la preuve de cette hypothèse dans une réaction très-simple.

Le sel de potasse auquel il attribue la formule $NbOFl^3,2KFl$ se change, en effet, en présence d'un excès d'acide fluorhydrique, en un véritable fluorure double $NbFl^5,2KFl$ que l'eau décompose à son tour en fluoxyhyponiobate et en acide fluorhydrique. Ce sel pouvant être

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1355 (1865).

fondu avec de l'oxyde de plomb sans rien perdre de son poids, on ne peut y supposer la présence de l'acide fluorhydrique, et sa composition ne peut laisser aucun doute sur la constitution du fluorure hyponiobique, et par conséquent sur celle de l'acide correspondant. L'auteur en conclut qu'il convient de reprendre pour cet acide le nom d'acide niobique, qui est celui que M. Rose lui avait primitivement donné. Les fluorures doubles deviennent alors des fluoxyniobates et des fluoniobates.

La niobite ou columbite du Groënland (densité 5,36) ne renferme que de l'acide niobique. Une columbite de Haddam (densité 5,85) renferme au moins 10 p. $^0/_0$ d'acide tantalique. Une columbite de Bodenmais (densité 6,06) contient au moins 35,4 p. $^0/_0$ d'acide tantalique et 45,6 p. $^0/_0$ d'acide niobique. Le remplacement d'une aussi forte proportion d'acide niobique par l'acide tantalique, sans qu'il en résulte de changement dans la forme cristalline de ces minéraux, ne peut pas se concilier avec la formule Ta^2O^3 (Berzélius), ni avec la formule TaO^2 (Rose). Il rend probable, au contraire, la formule Ta^2O^5. D'ailleurs l'analyse du fluotantalate de potasse montre que le rapport entre le fluor du fluorure de potassium et celui du fluorure de tantale est de 2 : 5. De plus, ce sel présente la même forme cristalline que le fluoniobate $NbFl^5 2KFl$. Sa composition doit alors s'exprimer par la formule $TaFl^5 2KFl$, ce qui nécessite aussi de formuler l'acide tantalique Ta^2O^5. Le poids atomique du tantale serait 172, et l'équivalent de l'acide tantalique 424.

Les diverses analyses de columbites et de tantalites s'accordent très-bien avec ces formules. On aurait deux termes extrêmes :

Tantalite	Ta^2O^5,FeO
Niobite	Nb^2O^5,FeO

Les tantalites de Kimito (densité 7,5) présentent une composition qui correspond exactement à la première formule. La niobite du Groënland (densité 5,36) offre un exemple du second type; entre ces termes extrêmes se placent les diverses variétés de columbites.

Recherches sur la constitution des composés du niobium, par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST (1).

Le chlorure de niobium bout à 241°. Il possède à la température d'ébullition du mercure une densité égale à 9,6. La formule $NbCl^2$ de

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1221 (1865).

H. Rose exige pour 2 volumes 8,6, nombre inconciliable avec celui que donne l'expérience, tandis que si l'on admet la formule de M. Marignac Nb^2Cl^3 (Nb=47) le calcul donne 4 volumes = 9,4.

L'hypochlorure de niobium Nb^2Cl^3, suivant H. Rose (Nb = 48,3), devient pour M. Marignac un oxychlorure

$$Nb^2O^2Cl^3 \text{ (Nb}=47).$$

Ce corps cristallise en houppes soyeuses et incolores, infusibles à la pression ordinaire, mais se volatisant vers 400°. — Sa densité de vapeur dans la vapeur de soufre bouillant est 7,87, dans la vapeur de cadmium 7,89.

Pour arriver à obtenir des nombres aussi concordants avec une matière aussi difficile à manier que l'oxychlorure de niobium, il faut prendre des précautions nombreuses.

La matière distillée un grand nombre de fois dans l'hydrogène et séparée du chlorure Nb^2Cl^3 par la différence de leur volatilité, est introduite aussi rapidement que possible dans les ballons de verre ou de porcelaine. L'opération terminée, on ouvre le ballon sur de l'eau bouillie contenant une petite quantité de potasse en dissolution. Cette solution étant filtrée laisse de l'acide hyponiobique insoluble; c'est le produit de la décomposition de l'oxychlorure par l'eau hygrométrique fixée par lui pendant la manipulation préliminaire. Au contraire, l'acide hyponiobique produit dans la réaction de l'oxychlorure sur la lessive faible de potasse s'est dissous à l'état d'hyponiobate de potasse. L'acide hyponiobique insoluble est lavé sur un filtre, séché, calciné et pesé. C'est un résidu fixe dont il faudra retrancher le poids de celui de la vapeur. La solution filtrée et très-étendue est traitée en vase clos et vers 60° par un léger excès d'acide azotique. De l'acide hyponiobique se précipite; on le recueille sur un filtre, on le lave, on le calcine et on le pèse. Dans la solution légèrement acide et filtrée, on met de l'azotate d'argent jusqu'à cessation de précipité, et on déduit le poids du chlore de celui du chlorure d'argent.

Cette analyse conduit à des nombres qui s'identifient avec ceux qu'a donnés M. Marignac.

On trouve en effet :

	Observé.		Calculé.
Niobium	43,2	Nb^2	43,3
Chlore	48,9	Cl^3	49,4
Oxygène	7,3	O^2	7,3
	99,4		100,0

Pour constater la présence de l'oxygène d'une façon directe dans ce composé, on a fait passer dans un tube de verre un excès d'oxychlorure de niobium sur 790 milligrammes de magnésium pur et en fils fins. L'augmentation de poids de ce magnésium manifestement altéré a été de 135 milligammes. En mettant ce magnésium au contact de l'eau, il s'est dissous du chlorure de magnésium pur et un sous-chlorure brun violacé contenant 7 milligrammes de chlorure et donnant une quantité d'acide hyponiobique à peu près égale au chlore.

Le magnésium et la nacelle de platine étaient tapissés de petits cristaux inaltérables par l'eau, ayant l'apparence d'une matière cristallisée dans le système régulier et susceptible de se transformer avec ignition au contact de l'air et au rouge en acide hyponiobique. Cette matière doit contenir de l'oxygène d'après l'augmentation de poids qu'elle subit à l'air chaud, mais les nombres obtenus en opérant sur une très-faible quantité de matière ne permettaient pas une conclusion définitive.

Sur les chlorures de tungstène, par M. DEBRAY (1).

I. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur du tungstène chauffé au rouge sombre dans un tube de verre réfractaire, on obtient des vapeurs d'un rouge intense qui se condensent en une masse gris foncé. C'est un mélange de perchlorure WCl^3 et de sous-chlorure W^2Cl^5. Il faut le distiller dans un courant de chlore pour obtenir le perchlorure aussi pur que possible; quoiqu'on fasse, on n'obtient jamais ce produit absolument exempt de ce sous-chlorure, mais la quantité en est assez petite pour que la composition du corps n'en soit pas sensiblement altérée.

Le perchlorure de tungstène offre donc, comme l'acide sulfurique monohydraté, l'exemple d'un corps se décomposant d'une manière sensible à la température de son ébullition en donnant un produit dont la composition, quoique sensiblement constante dans des circonstances déterminées de pression, ne peut s'exprimer par aucune formule équivalente.

II. Il existe deux oxychlorures correspondant à l'acide tungstique : l'un, qui est rouge, a pour formule $WOCl^2$; l'autre, d'un blanc jaunâtre, a pour formule WO^2Cl.

M. Debray obtient facilement ces deux corps par le procédé imaginé

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 820 (1865).

par Gerhardt, en distillant le perchlorure de tungstène avec de l'acide oxalique sec ou ordinaire en poids convenables.

L'oxychlorure rouge s'obtient à l'état de pureté; mais, quelque soit le procédé, l'oxychlorure jaune est toujours mélangé d'oxychlorure rouge ou d'acide tungstique, parce que l'oxychlorure WO^2Cl se décompose en grande partie, lorsqu'on le distille, en oxychlorure rouge et en acide tungstique

$$2WO^2Cl = WOCl^2 + WO^3.$$

Le perchlorure de tungstène chauffé avec l'acide tungstique anhydre réagit sur lui avec dégagement de chaleur. On a, par exemple :

$$WO^3 + 2WCl^3 = 3WOCl^2.$$

III. La facile décomposition de l'oxychlorure jaune empêche de déterminer sa densité de vapeur, mais il est très-facile d'obtenir celle des deux autres chlorures dans la vapeur de mercure ou de soufre, car le moins volatil des deux, le perchlorure, distille vers 300°.

Perchlorure dans la vapeur de mercure.	Perchlorure dans la vapeur de soufre.
D = 11,50	1re expérience D = 11,89
	2e — D = 11,80
	3e — D = 11,69

Oxychlorure $WOCl^2$ dans la vapeur de mercure.	Oxychlorure dans la vapeur de soufre.
1re expérience D = 10,78	D = 10,27
2e — D = 10,70	

Dans le cas où l'on admet que la formule des corps doit correspondre à 2 ou à 4 volumes de vapeur, on trouve par le calcul : 1° que la densité théorique de la vapeur du chlorure WCl^3 est D = 13,75 dans l'hypothèse où la formule WCl^3 correspond à 2 volumes, et D = 6,875 dans l'hypothèse où la formule correspondrait à 4 volumes; 2° que la densité théorique du chlorure $WOCl^2$ est D = 11,86 dans l'hypothèse de 2 volumes, et 5,93 dans celle de 4 volumes.

Si l'on admet avec M. Persoz que le perchlorure a pour formule

$$W'Cl^5,$$

en posant $$W' = {}^5/_3\,W = {}^5/_3\,92,$$

l'équivalent du chlorure devient les $^5/_3$ de l'ancien équivalent, la nouvelle densité de vapeur devient également les $^5/_3$ de l'ancienne; et si l'on suppose que $W'Cl^5$ corresponde à 4 volumes de vapeur, on a, pour la densité théorique de ce chlorure, D = 11,46, nombre peu différent de ceux que donne l'expérience.

Il faut supposer alors que l'oxychlorure rouge a pour formule $W'O^{5/3}Cl^{5/3}$; sa densité théorique de vapeur, en supposant que cette formule corresponde à 4 volumes, est $D = 9,87$. Mais cette formule est inacceptable dans les idées généralement reçues et il convient de faire disparaître les exposants fractionnaires. Il faut donc supposer que le chlorure rouge a pour formule

$$W'^3O^5Cl^{10} \text{ ou } W'O^3 + 2W'Cl^5,$$

ce qui revient à admettre qu'il existe des corps dont la densité de vapeur correspond à 12 volumes.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques dérivés nouveaux de l'acétylène, par M. Max BEREND (1).

M. Berthelot a décrit récemment un iodure d'acétylène

$$C^2H^2I^2,$$

et un iodhydrate

$$C^2H^2,HI.$$

On réussit à préparer un tétraiodure

$$C^4H^2I^4,$$

en opérant de la manière suivante.

Dans un ballon spacieux on introduit du bromure d'éthylène et de la potasse alcoolique en quantité suffisante pour lui enlever tout le brome. On chauffe au bain-marie et on dirige les vapeurs qui se dégagent dans un second ballon renfermant de la potasse alcoolique qu'on chauffe, et auquel est adapté un réfrigérant de Liebig ascendant. L'acétylène qui se dégage est reçu dans une solution argentique ammoniacale et y produit un dépôt abondant d'acétylénure d'argent (2). Ce composé (qu'on doit conserver sous l'eau pour éviter le danger d'une explosion spontanée) est agité avec une solution éthérée d'iode,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 259. [Nouv. sér., t. LIX.] Septembre 1865.

(2) Cette méthode est due à M. Sawitsch, qu'une mort prématurée a enlevé à la science et à ses amis.

aussi longtemps que celle-ci est décolorée. La liqueur éthérée laisse par l'évaporation des cristaux jaunâtres doués d'une odeur très-irritante, et qui possèdent la composition

$$C^4H^2I^4.$$

Ce tétraiodure

$$\left.\begin{matrix} C^2HI \\ C^2HI \end{matrix}\right\} I^2$$

fond à 74° en se décomposant partiellement. Il est un peu volatil à la température ordinaire.

Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme.

Lorsqu'on le chauffe avec la potasse alcoolique, il se dégage une grande quantité d'acétylène. En même temps il se forme une trace d'une huile iodée qui constitue probablement le composé

$$C^2HI.$$

Le brome convertit le tétraiodure

$$C^4H^2I^4$$

en un bromoiodure de carbone

$$C^4Br^3I^3,$$

avec dégagement de gaz bromhydrique et dépôt d'iode. Ce corps forme de beaux cristaux blancs fusibles vers 100°. Il se décompose à une température plus élevée en émettant des vapeurs d'iode. Le bromoiodure est très-soluble dans tous les liquides qui dissolvent le tétraiodure.

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Tétraiodure.}}{\left.\begin{matrix} C^2HI \\ C^2HI \end{matrix}\right\} I^2} + Br^6 = \underset{\text{Bromoiodure.}}{\left.\begin{matrix} C^2BrI \\ C^2BrI \end{matrix}\right\} IBr} + 2HBr + IBr.$$

Lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux dans une solution éthérée d'iodure d'acétylène, la solution se colore par de l'iode mis en liberté, et s'éclaircit ensuite de nouveau. L'éther tient en dissolution un composé

$$\left.\begin{matrix} C^2H(AzO^2) \\ C^2HI \end{matrix}\right\} I^2,$$

qui cristallise en aiguilles brillantes, et qui est très-peu stable.

L'acétylénure d'argent

$$\left.\begin{matrix} C^2HAg \\ C^2HAg \end{matrix}\right\} + Ag^2O,$$

délayé dans l'eau, est décomposé par le brome avec formation de bromure d'argent. Lorsqu'on distille, il passe sous l'eau deux produits : une huile

$$C^2HBr^3$$

et de beaux cristaux blancs

$$C^2HBr^3,HBr.$$

Ces cristaux sont doués d'une odeur agréable. Ils se dissolvent dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine. Ils fondent vers 42°. Traités par les agents réducteurs, ils régénèrent de l'acétylène.

L'auteur a réussi à préparer un acétylénure d'argent bromé en opérant de la manière suivante. Dans une solution alcoolique bouillante de potasse, il laisse tomber goutte à goutte du bromure d'éthylène bibromé et dirige les vapeurs qui se dégagent dans de l alcool froid. Celui-ci se charge, comme M. Reboul l'a montré, des composés

$$C^2H^2Br^2, C^2H^2 \quad \text{et} \quad C^2HBr.$$

On étend la solution avec de l'alcool et de l'ammoniaque, et l'on y ajoute goutte à goutte une solution ammoniacale d'azotate d'argent. Il se forme d'abord un précipité explosif amorphe, auquel succède un dépôt cristallin. Dès que celui-ci commence à se former, on filtre et l'on achève la précipitation. Le corps ainsi obtenu constitue un bromacétylénure d'argent

$$\left.\begin{matrix} C^2BrAg \\ C^2BrAg \end{matrix}\right\} + AgBr + 4\,aq.$$

Il cristallise en aiguilles brillantes d'un blanc d'argent qui détonent avec violence par le frottement ou au contact d'acides concentrés.

Lorsqu'on agite le bromoacétylénure d'argent avec une solution alcoolique d'iode, l'éther se charge d'un corps bromoiodé qui est probablement identique avec le bromoiodure de carbone

$$C^4Br^3I^3,$$

décrit précédemment.

Sur le chlorobenzol monochloré, par M. H. LIMPRICHT (1).

Le chlorobenzol monochloré

$$C^7H^5Cl^3,$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 80. [Nouv. sér., t. LIX. Juillet 1865.

que M. Cahours a obtenu en traitant le chlorobenzol par le chlore, bout, d'après M. Limpricht, entre 215 et 218° (1).

Tel est aussi le point d'ébullition de la combinaison

$$C^7H^5Cl^3$$

qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoyle. L'auteur regarde ces deux corps comme identiques, et comme isomériques avec le toluène trichloré qui a été découvert par M. Naquet. Il décrit quelques expériences qu'il a faites avec le corps

$$C^7H^5Cl^3$$

(chlorobenzol monochloré), préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoyle.

Le sodium n'altère pas le chlorobenzol monochloré à l'ébullition. Le sulfhydrate de potassium le convertit en une huile rougeâtre qui forme avec l'oxyde de mercure une combinaison cristalline. Le gaz ammoniac est sans action sur le chlorobenzol monochloré. Il en est de même d'une solution éthérée d'ammoniaque, même lorsqu'on chauffe à 140°. Chauffé de 130 à 140° avec une solution aqueuse d'ammoniaque, le chlorobenzol se convertit en benzonitrile

$$C^7H^5Cl^3 + AzH^3 = C^7H^5Az + 3HCl.$$

Lorsqu'on mêle des solutions éthérées d'aniline et de

$$C^7H^5Cl^3,$$

et qu'on distille l'éther, il s'accomplit une réaction très-vive, et il reste une masse jaune rougeâtre résineuse. Elle est formée de chlorhydrate d'aniline et de chlorhydrate d'une base

$$\left.\begin{array}{r}(C^6H^5)^2\\(C^7H^5)'''\\H\end{array}\right\}Az^2.$$

La réaction s'accomplit donc selon l'équation suivante :

$$C^7H^5Cl^3 + 4\left.\begin{array}{r}C^6H^5\\H\\H\end{array}\right\}Az$$

$$= \left.\begin{array}{r}(C^6H^5)^2\\(C^7H^5)'''\\H\end{array}\right\}Az^2,HCl + 2\left.\begin{array}{r}C^6H^5\\H\\H\end{array}\right\}Az,HCl.$$

(1) D'après M. Cahours, le point d'ébullition de ce corps est situé entre 235 et 238°.

Après avoir lavé cette masse rouge par l'éther, on l'épuise par l'alcool absolu froid qui enlève le chlorhydrate d'aniline, et on dissout ensuite le résidu dans l'alcool absolu bouillant qui laisse déposer par le refroidissement de petites aiguilles incolores; c'est le chlorhydrate

$$C^{19}H^{16}Az^2,HCl.$$

Desséché au-dessus de l'acide sulfurique, il ne perd pas d'eau à 110°. Il est insoluble dans l'éther. Sa solution alcoolique ne donne pas de précipité avec le chlorure de platine, mais le liquide convenablement concentré laisse déposer de petites aiguilles jaunes groupées en mamelons. Lorsqu'on ajoute à cette solution alcoolique de la soude et de l'eau, on obtient un précipité cristallin qui est la base libre. Elle se dépose du sein de l'alcool en petits prismes. Elle est très-soluble dans l'éther. Elle fond à 142°. Son sulfate est sirupeux; son azotate cristallise.

L'oxyde d'argent sec délayé dans l'éther agit énergiquement sur le composé

$$C^7H^5Cl^3,$$

et le convertit en acide benzoïque anhydre

$$2C^7H^5Cl^3 + 3Ag^2O = C^{14}H^{10}O^3 + 6AgCl.$$

L'alcool absolu chauffé pendant plusieurs heures à 130° avec le composé

$$C^7H^5Cl^3$$

le convertit en acide benzoïque, en chlorure d'éthyle et en eau

$$C^7H^5Cl^3 + 3C^2H^6O = 3C^2H^5Cl + C^7H^6O^2 + H^2O.$$

Une partie de l'acide benzoïque forme de l'éther benzoïque avec l'alcool.

L'éthylate de sodium le convertit en une éthyline

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5 \\ (C^2H^5)^3 \end{matrix}\right\} O^3$$

et en chlorure de sodium. La transformation n'est complète qu'au bout de quelques heures, si l'on chauffe au bain-marie :

$$C^7H^5Cl^3 + 3C^2H^5NaO = 3NaCl + C^7H^5(C^2H^5)^3O^3.$$

Le composé

$$C^7H^5(C^2H^5)^3O^3$$

bout entre 220 et 225°. C'est un liquide incolore doué d'une odeur agréable d'éther benzoïque.

L'auteur a fait réagir le composé

$$Є^7H^5Cl^3$$

sur divers sels d'argent. Il a principalement étudié l'action que ce composé exerce sur l'acétate d'argent.

On a laissé le corps

$$Є^7H^5Cl^3$$

en contact avec un excès d'acétate d'argent délayé dans l'éther. Au bout d'un mois, le liquide renfermant encore du chlore, on l'a abandonné pendant huit jours avec une nouvelle quantité d'acétate. Filtré, soumis à la distillation, il a laissé un résidu qui a été concentré dans le vide et qui, abandonné à l'air, s'est converti en petits cristaux.

Du liquide passé à la distillation, on a séparé de l'acide acétique anhydre, une certaine quantité du corps

$$Є^7H^5Cl^3$$

non décomposé, et de l'acide benzoïque anhydre qui a passé au-dessus de 310°. Les cristaux convenablement purifiés ont donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exige la formule

$$\left.\begin{matrix}(Є^7H^5)''' \\ (Є^2H^3Θ)\end{matrix}\right\} Θ^2,$$

et l'on peut admettre que cette combinaison acétique a pris naissance en vertu de la réaction suivante :

$$Є^7H^5Cl^3 + 3Є^2H^3AgΘ^2$$

$$= 3AgCl + \left.\begin{matrix}Є^7H^5 \\ Є^2H^3Θ\end{matrix}\right\} Θ^2 + \left.\begin{matrix}Є^2H^3Θ \\ Є^2H^3Θ\end{matrix}\right\} Θ.$$

Elle dérive sans doute d'un triacétate correspondant au trichlorure

$$Є^7H^5Cl^3,$$

par l'élimination d'une molécule d'acide acétique anhydre

$$\left.\begin{matrix}(Є^7H^5)''' \\ (Є^2H^3Θ)^3\end{matrix}\right\} Θ^3 = \left.\begin{matrix}(Є^7H^5)''' \\ Є^2H^3Θ\end{matrix}\right\} Θ^2 + \left.\begin{matrix}Є^2H^3Θ \\ Є^2H^3Θ\end{matrix}\right\} Θ.$$

Sur les perbromures des acides diazotés, par **M. P. GRIESS** (1).

Lorsqu'on ajoute une solution de brome dans l'acide bromhydrique à une solution aqueuse d'acide azotique-diazobenzoïque

$$(AzHO^3, C^7H^4Az^2O^2),$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 121. [Nouv. série, t. LIX.] Juillet 1865.

il se forme un précipité oléagineux dense qui se prend, au bout de peu de temps, en cristaux prismatiques jaunes. La composition de ces cristaux répond à la formule

$$C^7H^4AzO^2,HBr,Br^2 \ (1).$$

L'alcool bouillant les décompose suivant l'équation :

$$\underset{\text{Perbromure.}}{C^7H^4Az^2O^2,HBr,Br^2} = \underset{\text{Acide bromobenzoïque.}}{C^7H^5BrO^2} + Az^2 + Br^2.$$

La même décomposition s'accomplit avec détonation, lorsqu'on chauffe la combinaison.

L'acide bromobenzoïque ainsi formé est identique avec celui qui prend naissance par l'action du brome sur l'acide benzoïque, ou de l'acide bromhydrique sur l'acide diazoamidobenzoïque.

Il se forme des perbromures isomériques doués de propriétés analogues, lorsqu'on fait réagir la solution de brome sur les acides azotique-diazodracylique et azotique-diazosalylique. Ces perbromures donnent pareillement des acides de la composition de l'acide bromobenzoïque, mais ces acides sont isomériques entre eux et avec ce dernier acide.

Sur un produit de décomposition du thiofurfol, par M. H. SCHWANERT (2).

En soumettant à la distillation le thiofurfol, M. Cahours a obtenu une substance qui, cristallisée dans l'alcool, forme de longues aiguilles incolores ou jaunâtres, dures, réfringentes comme le diamant, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et l'éther, et ayant pour formule $\text{Ɵ}^9H^8\text{Ɵ}^2$. Ce composé ne se combine pas à d'autres corps et ne donne pas de produits de décomposition qui permettent d'établir sa formule rationnelle. L'auteur propose la formule $\text{Ɵ}^5H^4\text{Ɵ}$ ou un multiple comme correspondant le mieux aux analyses qu'il a exécutées. $\text{Ɵ}^5H^4\text{Ɵ}$ serait le radical diatomique du thiofurfol et de la furfuramide :

$$\left.\text{Ɵ}^5H^4\text{Ɵ}\right\}\text{S} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^5H^4\text{Ɵ}\\ \text{Ɵ}^5H^4\text{Ɵ}\\ \text{Ɵ}^5H^4\text{Ɵ}\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Tous les essais qu'a faits l'auteur, en vue d'obtenir des produits de décomposition nettement définis, ont été infructueux. Le brome, en

(1) C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Az = 14.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 61. [Nouv. sér., t. LVIII.] Avril 1865.

produisant une élévation de température, colore les cristaux en noir. En dissolution alcoolique et mélangés avec du brome, ils donnent, par l'évaporation, une masse solide d'un noir gris de composition variable. Le perchlorure de phosphore n'a pas d'action à la température ordinaire; le mélange, chauffé longtemps au bain-marie, devient gris vert, donne un peu d'acide chlorhydrique et des traces d'une huile d'un vert foncé; chauffé au bain d'huile au-dessus de 200° C., il se dégage des vapeurs d'un vert gris; il ne se forme pas de produits volatils et il reste une masse charbonneuse insoluble dans l'alcool.

Avec l'acide azotique concentré et bouillant, il y a dégagement d'acides hypoazotique et carbonique, et il reste de l'acide oxalique; avec le même acide étendu et bouillant, l'action est la même, seulement plus lente; il se forme d'abord une résine molle, rouge, jaune, qui passe ensuite en dissolution. L'acide sulfurique concentré colore les cristaux en brun foncé, sans qu'il y ait élévation de température. Le mélange devient gélatineux, durcit au bout de 2 heures et peut être pulvérisé; lavée avec de l'eau, cette poudre laisse un charbon peu combustible. Une lessive de potasse concentrée ainsi que la chaux sodée au rouge n'altèrent pas $\text{Ꞓ}^5H^4\text{Ꝋ}$. L'ébullition avec de l'acide iodhydrique prolongée pendant 4 heures n'a pas d'effet; l'iodure d'éthyle à 100° C. n'a pas d'action.

Sur la monosulfacétamide et sur l'acide monosulfacétique, par M. E. SCHULTZE (1).

La monochloracétamide, qui a été obtenue par M. Willm à l'aide de l'éther monochloracétique, dissoute dans de l'alcool ammoniacal et traitée par de l'hydrogène sulfuré, fournit un précipité cristallin blanc formé de sel ammoniac et d'une amide sulfurée; cette dernière étant moins soluble dans l'eau que le sel ammoniac s'en sépare aisément par cristallisation; elle forme de petits octaèdres à base carrée brillants, fusibles et décomposables ensuite en donnant du sulfure ammonique. Les alcalis bouillants et la baryte en dégagent de l'ammoniaque et se transforment en un sel particulier. L'acide azotique la dissout à froid et la décompose à chaud en donnant du bioxyde d'azote et en produisant de l'acide sulfurique. Cette amide a pour composition

$$\text{Ꞓ}^4H^8Az^2\text{S}\text{Ꝋ}^2$$

et représente la *monosulfacétamide.*

(1) *Jenaer Zeitschrift*, t. I, 2 (1864). — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 73.

L'alcool d'où s'est déposée la sulfacétamide n'en fournit plus par l'évaporation, mais on obtient alors de petits faisceaux de prismes plus riches en soufre et constituant peut-être l'amide de l'acide sulfoglycolique.

$$\text{G}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^3.$$

On obtient de plus grandes quantités de sulfacétamide en traitant la monochloracétamide par une solution alcoolique de monosulfure d'ammonium; l'action est très-rapide surtout par l'agitation; il se dépose en abondance de petits cristaux blancs qu'on lave à l'alcool et qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau; la formation de ce composé a lieu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Monochloracétamide.}}{2\,\text{G}^2\text{H}^4\text{ClAzO}} + (\text{AzH}^4)^2\text{S} = \underset{\text{Sulfacétamide.}}{\text{G}^4\text{H}^8\text{Az}^2\text{S}\text{O}^2} + 2\,\text{AzH}^4\text{Cl}.$$

Dans ce cas, il ne se forme que des traces du composé prismatique qui prend naissance sans doute par l'action du sulfhydrate de sulfure d'ammonium.

Pour transformer la sulfacétamide en acide sulfacétique, on la traite par la baryte bouillante, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; en précipitant l'excès de baryte par de l'acide carbonique et évaporant la liqueur filtrée, on obtient le sulfacétate de baryte en croutes cristallines blanches. Les eaux-mères de ces cristaux donnent par l'acétate de plomb un précipité de sulfacétate de plomb qui peut fournir l'acide libre par l'action de l'hydrogène sulfuré.

Le monochloracétate d'éthyle, traité par le sulfure ammonique, donne du sel ammoniac et un liquide sulfuré qui est probablement l'éther sulfacétique; son analyse n'a pas été faite, mais, traité par l'ammoniaque, il donne de la sulfacétamide.

Le monochloracétate d'ammoniaque donne aussi très-facilement du sulfacétate d'ammoniaque; celui-ci se sépare abondamment en aiguilles groupées en étoiles; comme ce sel est très-soluble dans l'eau, on ne peut pas le séparer par cristallisation du sel ammoniac qui l'accompagne; pour effectuer cette séparation, on le dissout dans aussi peu d'eau que possible, puis on ajoute 2 au 3 volumes d'alcool fort; la plus grande partie du sulfacétate se dépose alors à l'état cristallin, tandis que le sel ammoniac reste dissous.

Pour retirer l'acide sulfacétique de ce sel, on le transforme en sel de plomb qu'on décompose par H^2S.

Cet acide cristallise en lames incolores assez volumineuses, du système rhomboïdal, présentant des angles de 105° et de 127° 1/2.

Ces cristaux sont anhydres, fusibles à 129° : à une température supérieure, ils se décomposent en répandant une odeur d'ail ; ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'acide azotique décompose l'acide sulfacétique en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique.

L'acide sulfacétique a pour composition $C^4H^6SO^5$; il est bibasique.

Les sels de potasse sont cristallisables en prismes incolores ; le sel neutre contient une molécule d'eau ; le sel acide est anhydre.

Le sel ammoniacal neutre cristallise en prismes déliquescents, insolubles dans l'alcool ; le sel acide cristallise en prismes anhydres.

Le sel de baryte $C^4H^4Ba^2SO^4$ est anhydre et forme des croutes cristallines blanches.

Le sel neutre de plomb forme un précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante ; il est anhydre et supporte facilement une température de 200°. Il existe un sel de plomb basique qui a pour composition

$$C^4H^4Pb^2SO^4 + Pb^2O.$$

Le sel de zinc cristallise en tables rhomboïdales brillantes, renfermant 4 molécules d'eau.

Le sel d'argent s'obtient à l'état de précipité cristallin soluble dans l'acide azotique.

Le *sulfacétate d'éthyle* $C^4H^4(C^2H^5)^2SO^4$ se prépare avec l'acide dissous dans l'alcool absolu et traité par le gaz acide chlorhydrique sec ; par l'addition d'eau, après quelques heures, il se sépare à l'état d'une huile incolore, bouillant sans décomposition entre 240° et 250°.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir le chlorure correspondant à l'acide sulfacétique. Le nom qu'il a donné à ce nouvel acide doit rappeler son origine, mais il fait remarquer qu'on peut aussi l'envisager comme un *acide diglycolique*

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

dans lequel un atome d'oygène est remplacé par du soufre,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2S \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 ;$$

ce serait alors l'acide *sulfo-* ou *thio-diglycolique*.

L'iodure de phosphore n'attaque pas cet acide ; il en est de même de l'amalgame de sodium.

Action de l'azotite de potasse sur le chlorhydrate de triéthylamine, par MM. A. GEUTHER et W. SCHULTZE (1).

On sait que l'azotite de potasse agit sur l'éthylamine en donnant de l'éther azoteux, tandis que la diéthylamine donne de la *nitrosodiéthyline*

$$C^4H^{10}Az^2O^2.$$

Le chlorhydrate de triéthylamine chauffé avec une solution neutre d'azotite de potasse, donne une huile bouillant en grande partie à 182° et possédant l'odeur et la composition de la nitrosodiéthyline; chauffé avec de l'acide chlorhydrique, elle se comporte comme cette dernière, et donne du chlorhydrate de diéthylamine. L'action de l'azotite de potasse sur la triéthylamine donne donc lieu au même résultat que le chlorhydrate de diéthylamine.

Sur l'action de l'éther oxalique sur l'urée, par MM. H. HLASIWETZ et A. GRABOWSKI (2).

En faisant chauffer pendant plusieurs heures, de 135 à 170° C., un mélange d'urée et d'éther oxalique dans un tube scellé, il se forme une substance solide colorée en brun, qui est de l'oxamide, et un liquide renfermant de l'alcool et déposant, pendant l'évaporation, des cristaux présentant tous les caractères de l'allophanate d'éthyle

$$C^4H^8Az^2O^3.$$

La réaction s'explique par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Urée.}}{2\,(CH^4Az^2O)} + \underset{\text{Ether oxalique.}}{C^6H^{10}O^4} = \underset{\text{Oxamide.}}{C^2H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Allophanate d'éthyle.}}{C^4H^8Az^2O^3} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}.$$

Les auteurs ont fait cette expérience en vue de vérifier l'équation qui suit :

$$\underset{\text{Urée.}}{\left.\begin{matrix}CO\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Ether oxalique.}}{2\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2O^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Acide parabanique.}}{\left.\begin{matrix}CO\\C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Alcool.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)},$$

d'après laquelle l'acide parabanique serait de la carbonyloxamide, et

(1) *Jenaer Zeitschrift*, etc., t. I, 4 (1864), p. 494. — *Zeitschrift für Chemie* nouv. sér., t. I, p. 121.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 115. [Nouv. sér., t. LVIII.] Avril 1865.

prendrait naissance par la substitution du radical oxalyle à deux molécules d'hydrogène dans l'urée. Comme cette manière de voir n'a pas été confirmée par le résultat obtenu, les auteurs pensent qu'il est possible qu'on arrive à reproduire l'acide parabanique en prenant pour point de départ la formule

$$\mathrm{C^2O^2, CAzH, \left.\begin{matrix}Az\\H\end{matrix}\right\} O},$$

qui représente l'acide cyanoxamique et qui a été proposée par Gerhardt.

Sur le cachou et sur la catéchine, par MM. H. HLASIWETZ et J. MALIN (1).

Le cachou brut ainsi que la catéchine qu'on en extrait, fondus avec de l'hydrate de potasse dans la proportion de 1 à 3, donnent de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine. Ces deux combinaisons sont isolées l'une de l'autre par le procédé décrit à l'occasion de la décomposition analogue de la maclurine (2).

MM. Kraut et van Delden (3), en traitant la catéchine, comme l'ont fait les auteurs, n'ont trouvé que de l'acide protocatéchique et point de phloroglucine. Ils ont proposé la formule $C^{24}H^{12}O^{10}$ pour la catéchine.

Les auteurs préfèrent la formule $C^{38}H^{18}O^{16}$ comme rendant mieux compte des réactions. En effet, la fusion de la catéchine avec de la potasse, qui est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène et produit une oxydation de la catéchine, s'explique très-bien alors :

$$\underset{\text{Catéchine.}}{C^{38}H^{18}O^{16}} + 4O = \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C^{14}H^6O^8} + \underset{\text{Phloroglucine.}}{2\,C^{12}H^6O^6}.$$

Les analyses des chimistes qui ont travaillé sur ce sujet s'accordent, ainsi que le font voir les auteurs, avec les nombres qu'exigent les formules employées dans cette équation. Ils modifient également différentes formules de composés se rapportant à la catéchine. Ainsi la catéchurétine, substance amorphe de la composition $C^{38}H^{14}O^{12}$, serait de la catéchine moins 4 équivalents d'eau :

$$C^{38}H^{18}O^{16} - 4\,HO.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 118. [Nouv. sér., t. LVIII.] Avril 1865.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 352.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 285.

La bromocatéchurétine aurait pour composition $C^{38}H^8Br^6O^{12}$.

Le précipité que l'acétate de plomb produit dans une dissolution de catéchine et qu'a analysé M. Hagen, serait

$$C^{38}H^{16}Pb^2O^{16} + 4\ PbO,HO.$$

La formule du précipité que donne l'acétate de plomb neutre avec une dissolution de catéchine deviendrait

$$C^{38}H^{16}Pb^2O^{16} + 2\ PbO,HO.$$

MM. Kraut et van Delden, considérant comme isomériques la catéchurétine et l'acide pipérique décrit par M. Strecker, pensent que ces deux corps ont la même constitution ; mais les auteurs se sont assurés que l'acide pipérique ne fournit pas de phloroglucine.

On voit que la catéchine est la troisième substance qui, fondue avec de la potasse, donne de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine. Elle se rapproche donc beaucoup de la maclurine ou acide morintannique et de la quercétine.

Sur la gomme-kino, par M. H. HLASIWETZ (1).

Comme on a trouvé de la catéchine dans la gomme-kino, l'auteur a pensé que traitée par la potasse elle donnerait de la phloroglucine. L'expérienc ea confirmé sa supposition ; cette gomme fournit, en effet, ce composé et en est la source la plus économique. Avec 100 grammes de gomme-kino on obtient 92 grammes de phloroglucine.

CHIMIE ANIMALE ET CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur les principes albumineux, par M. F. HOPPE-SEYLER (2).

L'*Albumine du sérum* de M. Denis (*Mémoire sur le sang*. Paris, 1859), appelée aussi *sérine*, se trouve dans le sérum du sang des vertébrés, dans la lymphe, le chyle, les transsudations, dans beaucoup de liquides des kystes et dans l'urine pendant certaines maladies des reins. Elle

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 122. [Nouv. sér., t. LVIII] Avril 1865.

(2) *Chemisches Centralblatt*, 1865, p. 785.

existe en abondance dans le colostrum; le lait en contient toujours de petites quantités. Dans tous ces liquides, elle est constamment accompagnée de quantités variables d'autres principes albumineux. On la prépare de la manière la plus avantageuse au moyen du sérum du sang ou du liquide des hydrocèles étendus de 20 fois leur volume d'eau; on ajoute avec précaution de l'acide acétique, ou bien l'on fait passer dans la solution un courant continu d'acide carbonique. Les autres principes qui accompagnent l'albumine du sérum se précipitent et, après 24 heures de repos, peuvent être séparés au moyen du filtre. On concentre alors la liqueur, en la chauffant dans une étuve à 40°, et par la dialyse on sépare la plus grande partie des sels; on peut aussi la précipiter par le sous-acétate de plomb et décomposer le précipité, délayé dans un peu d'eau, par un courant d'acide carbonique.

L'albumine du sérum pure est soluble dans l'eau, la solution n'est pas visqueuse, son pouvoir rotatoire pour la ligne D de Frauenhofer est de —56°; récemment précipitée par l'alcool, elle est soluble dans l'eau, mais après quelques minutes elle s'est déjà décomposée en albuminate et en albumine coagulés; si l'action de l'alcool a été prolongée, cette dernière seule paraît avoir pris naissance. L'albumine du sérum n'est pas précipitée par les acides carbonique, phosphorique et tartrique, mais ces acides l'altèrent graduellement dans la solution même et d'autant plus rapidement : 1° que la température est plus élevée; 2° qu'on fait intervenir une plus grande quantité d'acide; 3° que cet acide est plus énergique et plus concentré. Par l'acide acétique, son pouvoir rotatoire est élevé de — 56° à — 71°, et l'on obtient, en neutralisant la solution par l'ammoniaque, un précipité qui renferme l'albumine altérée. Les acides minéraux étendus se comportent de la même manière; l'acide chlorhydrique concentré précipite d'abord l'albumine qu'un excès d'acide redissout; en ajoutant alors de l'eau, on obtient un précipité possédant toutes les propriétés du chlorhydrate de syntonine, tandis que des corps peptoniques restent en solution. L'ammoniaque caustique n'agit que peu à peu sur l'albumine du sérum, le pouvoir rotatoire diminue et il se forme un principe albumineux précipitable par neutralisation. Une solution de potasse ou de soude décompose l'albumine du sérum, plus ou moins rapidement selon la température et la quantité d'alcali employée, en formant un albuminate alcalin qui se précipite par la neutralisation.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte de la potasse à une solution très-concentrée d'albumine du sérum, le liquide se prend bientôt en masse et l'on obtient une gelée transparente. Une solution exactement neutre

d'albumine se coagule vers 72 ou 73°; en présence des acides ou des alcalis, ou même des deux à la fois, la température de coagulation est beaucoup abaissée. L'albumine du sérum ne se précipite pas lorsqu'on agite sa solution avec de l'éther.

L'*Albumine des œufs* ne se trouve que dans le blanc d'œuf des oiseaux. Pour l'extraire on exprime le blanc d'œuf à travers un linge et on le filtre. Si l'on veut éviter que la solution ne brunisse, il faut opérer la filtration hors du contact de l'oxygène, dans une atmosphère de gaz d'éclairage ou d'acide carbonique. La solution ainsi obtenue ne se trouble que légèrement lorsqu'on la décompose avec précaution par l'acide acétique, même après l'addition d'un grand excès d'eau, ou bien lorsqu'on la fait traverser par un courant d'acide carbonique.

Pour purifier l'albumine des œufs, on peut opérer comme pour l'albumine du sérum. La rotation spectrale de l'albumine du blanc d'œuf en solution aqueuse est de — 35°,5 pour la ligne D.

L'alcool coagule immédiatement l'albumine des œufs; on peut ajouter une assez grande quantité d'acide chlorhydrique à une solution de cette albumine sans qu'elle se coagule, mais le pouvoir rotatoire augmente jusqu'à — 37°,7; avec une plus grande quantité d'acide chlorhydrique, le liquide se trouble d'abord, puis fournit un précipité d'une combinaison très-peu soluble de l'acide chlorhydrique avec un corps albumineux; ce corps se dissout difficilement même dans l'acide chlorhydrique fumant. En ajoutant une solution concentrée de potasse à une solution également concentrée d'albumine des œufs, on obtient une gelée transparente et épaisse; en même temps la polarisation rotatoire augmente sensiblement; mais, par l'action prolongée de l'alcali, elle diminue de nouveau. L'albumine des œufs se coagule vers 73°; lorsqu'on agite sa solution aqueuse avec de l'éther, elle se précipite complétement.

Caséine et Albuminates. — Lorsqu'on traite les corps albumineux par une solution concentrée de potasse, ils s'altèrent tous en donnant naissance à des corps que M. Mülder a décrits sour le nom de *protéines* et qu'on a regardés depuis comme étant des albuminates. Avec les réactifs, ces corps se comportent tous de la même manière; mais ils diffèrent entre eux par leur pouvoir rotatoire et se distinguent de la caséine du lait en ce que cette dernière, traitée par une solution de potasse, fournit du sulfure de potassium, ce qui n'a pas lieu avec les albuminates.

Les différences qui existent entre leur pouvoir rotatoire portent à

admettre que ces albuminates ne sont que des mélanges de plusieurs corps dont l'un possède une rotation spectrale déterminée.

Les pouvoirs rotatoires de la caséine et des albuminates pour la ligne D de Frauenhofer, déterminés d'après la méthode de M. Broch, sont les suivants :

Caséine	dissoute	dans une solution peu concentrée de sulfate de magnésie	— 80°
—	—	dans une quantité de solution de soude aussi petite que possible	— 76°
—	—	dans l'acide chlorhydrique très-étendu (4^{cc} d'acide fumant pour 1 litre d'eau)	— 87°
—	—	dans une solution concentrée de potasse	— 91°
		(Le pouvoir rotatoire de cette solution varie suivant la concentration et la quantité de potasse qu'on emploie).	
Albumine	des œufs,	non coagulée (au maximum de sa solution potassique)	— 47°
—	—	coagulée	— 58°,5
—	du sérum		— 86°

Malgré ces différences très notables, tous les albuminates, ainsi que la caséine, présentent les caractères suivants :

Ils sont insolubles dans l'eau et dans la solution de chlorure de sodium, facilement solubles dans l'eau additionnée soit d'un peu d'acide chlorhydrique, soit d'un peu d'alcali; mais lorsqu'on neutralise leur solution ils se précipitent. Cependant, si la solution renferme en outre un phosphate alcalin, cette précipitation n'est pas immédiate; elle n'a lieu que lorsqu'on acidifie plus fortement la solution. En présence d'un peu d'alcali, les albuminates sont assez solubles dans l'alcool bouillant.

Le précipité qui se forme lorsqu'on neutralise une solution faiblement acide ou faiblement alcaline est floconneux, filamenteux et non gélatineux.

L'assertion de M. Schützenberger (1) qu'un albuminate dissous dans l'acide acétique fournit par la dialyse une albumine soluble, est basée sur un fait erroné; d'après sa propre description, on peut voir que ce savant n'a obtenu qu'un albuminate ordinaire.

MM. Millon et Commaille ont donné le nom de *lactoprotéine* à un principe albumineux qu'ils ont précipité par l'azotate de mercure, du lait dont on avait déjà retiré la caséine et l'albumine. Mais comme, d'après leur procédé, il faut conserver un peu de caséine ou d'albumine

(1) *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 86.

en solution, la lactoprotéine peut être, sinon identique avec ces corps, du moins en renfermer une certaine quantité.

La *paralbumine* n'a été trouvée jusqu'à présent que dans les kystes de l'ovaire, soit seule, soit mélangée à d'autres principes albumineux. Plus ces liquides renferment de paralbumine, plus ils sont visqueux et épais. La paralbumine se distingue de la caséine et des albuminates par sa cousistance visqueuse et parce qu'elle n'est pas précipitée par le sulfate de magnésie; elle diffère de l'albumine par sa solubilité dans l'eau après qu'elle a été précipité par l'alcool et parce qu'elle est précipitée d'un solution aqueuse très-étendue par les acides acétique ou carbonique; ce précipité est insoluble dans une dissolution de sel marin, mais un excès d'acide acétique, d'acide chlorhydrique faible ou d'alcali le redissout facilement.

La rotation spectrale d'une solution naturelle de paralbumine, faiblement alcaline, varie entre 59° et — 64°.

Syntonine. — Elle se forme lorsqu'on dissout la *myosine* dans l'acide chlorhydrique très-étendu; elle prend encore naissance lorsqu'on dissout un corps albumineux dans l'acide chlorhydrique : en ajoutant de l'eau à cette solution il se précipite du chlorhydrate de syntonine. Elle constitue probablement le premier produit de la décomposition des matières albumineuses dans l'acte de la digestion. (Elle est identique avec la parapeptone de Meissner.)

Pour la préparer on peut suivre la méthode qu'indique Liebig dans son travail sur la viande, ou bien on peut dissoudre du blanc d'œufs coagulé ou de la fibrine pure dans de l'acide chlorhydrique fumant : la solution est précipitée par l'eau, filtrée, le résidu exprimé et dissous dans l'eau acidulée; la syntonine est enfin précipitée par le carbonate de soude. Elle présente l'aspect d'une gelée floconneuse, insoluble dans l'eau et dans la solution de chlorure de sodium; soluble dans les acides étendus et les solutions faibles des carbonates alcalins.

Les solutions de la syntonine dans les liqueurs alcalines précipitent aussi par l'acide carbonique en présence de l'acide phosphorique. Le pouvoir rotatoire d'une solution de syntonine dans l'acide chlorhydrique étendu est de — 72° pour la lumière jaune. Avec l'acide acétique concentré, la syntonine forme une gelée qui ne se dissout pas complétement dans l'eau.

Myosine. — Kühne, le premier, a isolé cette substance (*Recherches sur le protoplasma*); elle constitue un des principes les plus importants du contenu des faisceaux musculaires qui se caille par suite de la mort et est la cause de la roideur cadavérique. Elle est insoluble dans l'eau et

dans les solutions saturées de sel marin, soluble au contraire dans une liqueur renfermant seulement 10 % de ce sel, et dans l'acide chlorhydrique très-étendu; dans cette dernière solution, elle se convertit peu à peu en syntonine. On l'extrait des muscles qu'on découpe en petits morceaux; on les lave avec un peu d'eau, on les exprime et on les traite par un mélange de 1 volume de solution saturée de sel marin et de 2 volumes d'eau; la myosine se dissout en produisant un liquide visqueux dont on la précipite en ajoutant soit un excès de chlorure de sodium, soit une grande quantité d'eau.

Les alcalis étendus dissolvent la myosine, mais elle se convertit alors facilement en albuminate; par la chaleur, elle se coagule à une température d'autant plus basse que sa solution est plus acide.

Substances fibrinogène et fibrinoplastique. — Ces deux substances albumineuses possèdent les mêmes caractères que la myosine, mais elles s'en distinguent en ce qu'elles forment de la fibrine lorsqu'on les réunit dans une solution aussi neutre que possible.

La substance fibrinogène se trouve dans le plasma du sang et dans les liquides des transsudations, soit seule, soit mélangée à une plus ou moins grande quantité de la matière fibrinoplastique. Le plasma du sang renferme plus de matière fibrinoplastique que de matière fibrinogène; les transsudations ne contiennent que la dernière seule ou mêlée à de petites quantités de la première; le sang en circulation renferme les deux, mais dans des proportions qu'on n'a pas encore pu déterminer parce que lorsqu'il abandonne l'organisme, les deux principes se changent en fibrine. Pour bien observer cette conversion en fibrine, on peut opérer de la manière suivante : on étend le sérum du sang de 20 fois son volume d'eau, on ajoute avec précaution de l'acide acétique, ou bien on fait passer un courant d'acide carbonique, la substance fibrinoplastique se précipite, on la recueille et la lave avec un peu d'eau; on prépare de la même manière la substance fibrinogène au moyen du liquide des péricardes des bestiaux ou du liquide des hydrocèles. On dissout l'une de ces matières dans une petite quantité d'une dissolution faible de sel marin, on ajoute une quantité à peu près égale de l'autre corps et l'on abandonne au repos pendant quelques heures; toute la solution se caille bientôt, la fibrine étant insoluble dans la solution saline. Lorsqu'on verse du sang dans une solution concentrée de sulfate de soude, il reste liquide; les globules du sang tombent au fond et l'on peut décanter le liquide incolore. Si l'on sature cette solution par du sel marin, elle laisse précipiter de flocons qui se dissolvent dans l'eau tant qu'ils retiennent encore du sel, mais au bout

de peu de temps la dissolution se caille et d'autant plus rapidement qu'elle est plus concentrée et que la température est plus élevée (vers 40°).

Les globules du sang renferment également les deux substances formant la fibrine ; ils produisent donc un précipité lorsqu'on les traite par une quantité d'eau convenable. La substance fibrinoplastique s'y trouve en bien plus grande quantité que la substance fibrinogène.

Fibrine. — C'est le principe formant les fibres musculaires; elle existe dans le sang, la lymphe, etc. Elle se distingue de tous les corps précédents par son insolubilité dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique étendu et dans les solutions de sel marin ; la fibrine se gonfle dans une solution de ce sel ou d'azotate de potasse.

Les *principes albumineux coagulés* que fournissent tous les corps albumineux que nous venons de passer en revue lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur ou qu'on les traite par l'alcool, se comportent comme la fibrine à l'égard des dissolvants, mais ils sont moins élastiques, plus cassants que cette dernière et ne se gonflent pas dans les solutions salines. Leurs dissolutions dans une lessive de soude caustique possèdent des pouvoirs rotatoires différents selon qu'elles ont été préparées avec l'albumine du sérum, celle des œufs, etc. Les alcalis concentrés les dissolvent en les convertissant en albuminates ; le suc gastrique, naturel ou artificiel, les dissout vers 30 à 45°.

La *substance amyloïde* qui se trouve constamment comme produit pathologique dans les granulations du cerveau, dans les concrétions de la prostrate, dans le foie, la rate, etc., est également insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique étendu et les solutions salines; elle ne se gonfle pas dans ces dernières; une solution de potasse la convertit en albuminate, avec l'acide chlorhydrique concentré elle fournit différents produits au nombre desquels figure la syntonine. La substance amyloïde se distingue des principes albumineux par la coloration rouge ou violacée qu'elle produit avec la teinture d'iode, surtout lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré.

Les *peptones* enfin qui se produisent par l'action du suc gastrique et peut-être aussi de l'acide chlorhydrique concentré, sur les substances albumineuses, dévient toutes le plan de polarisation fortement à gauche ; leurs solutions aqueuses neutres ne perdent pas cette propriété lorsqu'on les fait bouillir.

Cette étude des principes albumineux n'est pas complète et ne comprend pas tous ceux qui se trouvent dans les matières animales; le principes albumineux des muscles surtout n'ont pas été examinés avec

assez de soin et jusqu'à présent on n'a pu leur découvrir aucun caractère assez net et assez tranché pour les distinguer de ceux que nous venons de décrire.

Présence de l'urée dans le lait des herbivores, par **M. J. LEFORT** (1).

MM. Dumas et Prevost ont démontré la présence de l'urée dans le sang. M. Lefort a extrait, par les procédés connus, de 10 litres de lait d'herbivores en bonne santé, 1 gramme 1/2 d'azotate d'urée.

L'auteur considère l'urée comme principe constituant normal du lait. Il reste à se demander si le lait d'une *vache laitière* est lui-même un *principe normal*. Bw.

Sur la présence de la xanthine dans l'urine, par **M. E. DÜRR** (2).

L'auteur a reconnu que, dans certains cas, l'urine renferme de la xanthine et qu'alors la méthode volumétrique de M. Liebig pour le dosage du chlore est en défaut. La xanthine, lorsqu'on ajoute de l'azotate de mercure, forme un composé insoluble avec le sublimé qui se produit par suite de la double décomposition de l'azotate mercurique et du sel marin. Le précipité d'azotate mercurique combiné à l'urée ne devant se former que lorsque tout le chlore est transformé en sublimé, il est évident que la méthode est inapplicable lorsque celui-ci donne naissance à un précipité dû à la xanthine. C'est en étudiant les variations qu'éprouve l'urine des personnes faisant usage de bains sulfureux que l'auteur a été mis sur la voie de ce fait. En déterminant comparativement le chlore au moyen de l'azotate d'argent et de la méthode de M. Liebig, il a observé des différences qu'explique parfaitement la présence de la xanthine.

M. A. Stromeyer est parvenu à extraire la xanthine avec toutes ses propriétés des urines de personnes soumises au traitement des bains sulfureux.

M. Strecker a déjà signalé la xanthine dans l'urine normale de l'homme. On connaît aussi quelques rares exemples de calculs vésicaux formés de xanthine.

Pour étudier l'action du traitement par le soufre sur la composition des urines, l'auteur a pris du soufre à l'intérieur pendant quelque

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 190.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 45. [Nouv. sér., t. LVIII.]

temps; mais il n'a pu constater la présence de la xanthine. L'urine de malades faisant usage d'onguent fortement soufré contiendrait, au contraire, fréquemment de la xanthine.

Pour apprécier approximativement la quantité de xanthine, l'auteur ajoute à 20 centimètres cubes d'une dissolution renfermant 0,5 p. 0/0 de sel marin, 1 p. 0/0 d'urée et de sulfate de soude, des quantités de xanthine variant de 0,25 à 20 milligrammes. Les 20 centimètres cubes ainsi composés répondent à 10 centimètres cubes d'urine étendue de son volume d'eau.

Dans le dosage du chlore par la dissolution mercurique, la plus petite proportion de xanthine diminue la sensibilité de la réaction; pour 2 à 4 milligrammes de xanthine ajoutés, le précipité blanc a déjà lieu avec 8 centimètres cubes au lieu de 10 centimètres cubes; pour 6 milligrammes de xanthine ajoutés, quelques gouttes de dissolution mercurique suffisent pour produire un précipité abondant. L'urine a fourni les mêmes résultats.

Il suit de là qu'une urine à laquelle on ne peut pas appliquer le dosage du chlore par l'azotate mercurique renferme 0,6 grammes de xanthine pour 1000 parties. Cette quantité est supérieure à la proportion normale d'acide urique. Si la réaction n'est pas supprimée, mais très altérée, on peut admettre 0,2 à 0,4 grammes de xanthine par litre d'urine.

Ce procédé est le plus simple qu'on connaisse pour constater la présence de la xanthine dans l'urine; on précipite l'urine avec une dissolution de baryte; on neutralise exactement et on ajoute goutte à goutte la dissolution de sublimé. S'il se forme immédiatement un précipité blanc floconneux, il y a de la xanthine. Il faut toutefois se garder d'ajouter un excès d'acide, le précipité blanc étant soluble dans les acides étendus. L'eau de baryte a pour effet d'éloigner l'acide urique, qui, formant également un précipité avec le sublimé, masquerait la présence de la xanthine.

L'auteur propose de modifier de la manière suivante la méthode de M. Liebig, dans le cas où l'urine renferme de la xanthine. On précipite par une dissolution de baryte, on neutralise avec de l'acide azotique et on ajoute goutte à goutte la dissolution de sublimé, dont le titre est connu, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on filtre, on prend un volume connu de la liqueur filtrée et l'on ajoute la dissolution d'azotate de mercure, comme à l'ordinaire. Par le calcul on détermine facilement la quantité de chlore contenue dans l'urine.

Sur la conservation de la chlorophylle pendant la décomposition des feuilles, par M. H. WOHL (1).

Dans l'intention de faire quelques recherches sur la formation de la tourbe, M. Wohl avait fait ramasser, en 1856, une grande quantité de feuilles de châtaignier; ces feuilles furent arrosées d'eau distillée et mises dans un vase en grès hermétiquement fermé. On les abandonna ainsi à la décomposition.

L'hiver dernier, 1864, l'auteur examina de nouveau la masse terreuse qui était résultée de cette décomposition. Après l'avoir épuisée par l'eau et desséchée, il la traita d'abord par l'éther puis par un mélange d'éther et d'alcool. Il obtint ainsi une liqueur d'un magnifique vert d'émeraude qui, évaporée à siccité, laissa un résidu de cire et de chlorophylle.

Pour examiner de plus près cette matière verte on la traita, d'après la méthode de M. Verdeil, par l'eau de chaux, puis on l'isola au moyen de l'acide chlorhydrique : on reconnut que c'était bien de la chlorophylle pure. Il fut donc prouvé que la présence et l'influence de matières en putréfaction prolongée pendant 9 années, à l'abri de la lumière, n'avait pas altéré cette substance colorante.

La solution dans le mélange d'éther et d'alcool présentait un dichoïsme très-prononcé; suivant qu'on la regardait par réflexion ou par réfraction, elle possédait une magnifique couleur verte, ou une coloration rouge de sang très-intense. Ce phénomène se produisait non-seulement à la lumière du soleil, mais aussi avec une lumière artificielle un peu intense.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur la matière colorante de la graine de Perse, par M. E. KOPP.

Les différents travaux publiés jusqu'à ce jour sur la graine de Perse ont occasionné une telle confusion de noms et de substances qu'il nous paraît indispensable de les soumettre à une revue comparative et critique, pour tâcher d'élucider un peu ce sujet.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcv, p. 219. N° 12.

Les graines jaunes du commerce présentent, d'après M. Girardin (1), les variétés suivantes :

1° Graines d'Avignon (provenant du *Rhamnus infectorius*);

2° Graines d'Espagne (provenant du *Rhamnus saxatilis*);

3° Graines de Morée;

4° Graines de Turquie { a) graine de Valachie; b) graine de Bessarabie; c) graine du Levant;

5° Graines de Perse.

Il paraît hors de doute que toutes ces graines renferment le même principe colorant.

M. Kane (2), en traitant par l'éther (probablement hydraté et alcoolique) des graines ou baies non encore mûres, obtint une substance cristallisable d'un beau jaune d'or, peu soluble dans l'eau froide, à laquelle il donna le nom de *chrysorhamnine*, en lui attribuant la formule $C^{28}H^{22}O^{11}$. ($C = 12 - O = 16 - H = 1$.)

En opérant sur des baies très-mûres et ridées, ou bien en faisant bouillir la chrysorhamnine avec l'eau au contact de l'air, M. Kane obtint la *xanthorhamnine* très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, à laquelle il a assigné la formule $C^{28}H^{24}O^{14}$. Déjà antérieurement M. Fleury (3) avait extrait du nerprun (*rhamnus catharticus*) une substance jaune cristalline, la *rhamnine*, probablement identique avec la chrysorhamnine, et M. Buchner (4) avait, de son côté, isolé de l'écorce et des graines de bourdaine (*rhamnus frangula*), ainsi que du nerprun, de petits cristaux jaune-doré, sublimables, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, et donnant avec les alcalis une solution pourpre. Cette substance qu'il a nommé *rhamnoxanthine* paraît également identique avec la chrysorhamnine.

M. John Gellaty (5), en traitant les graines de Perse ou d'Avignon par l'éther (probablement anhydre et non alcoolique), n'obtint pas la chrysorhamnine de M. Kane, mais par contre, avec l'alcool il obtint une quantité assez notable d'une matière jaune cristalline (ce qui la différencie de la xanthorhamnine de M. Kane) à laquelle il a conservé,

(1) Girardin : *Leçons de Chimie*. Paris, 1861, t. II, p. 589.

(2) Kane : *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 380.

(3) Fleury : *Journal de Pharmacie*, t. XXVII, p. 666.

(4) Buchner : *Journal de Pharmacie*, 3e sér., t. XXIV, p. 50.

(5) John Gellaty : *Edinb. new phil. Journ.*, t. VII, p. 252.

mais probablement à tort, le nom de xanthorhamnine. Il lui a assigné la formule :

$$C^{23}H^{28}O^{14} + 5\,H^2O.$$

La *xanthorhamnine* de M. Gellaty cristallise en aiguilles jaunes, soyeuses, presque insipides, facilement solubles dans l'eau froide ou chaude, mais de ces solutions la substance ne peut plus être retirée à l'état cristallisé ; elle est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, dont la solution saturée et bouillante la dépose par le refroidissement sous la forme d'une couche poisseuse, qui, après un certain temps, devient cristalline.

La combinaison plombique $C^{23}H^{28}O^{14},Pb^2O$ a été obtenue sous la forme d'un précipité jaune, un peu grenu.

En faisant bouillir la xanthorhamnine avec de l'acide sulfurique étendu, on la décompose en sucre de raisin ou glucose et en une nouvelle matière colorante, la *rhamnétine* $C^{11}H^{10}O^5$, qui se dépose sous la forme d'un précipité jaune.

La rhamnétine est presque insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

M. Gellaty considère d'après cela la xanthorhamnine comme un glucoside qui se décompose d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Xanthorhamnine.}}{C^{23}H^{28}O^{14}} + 3H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{24}O^{12}} + \underset{\text{Rhamnétine.}}{C^{11}H^{10}O^5},$$

et fait remarquer qu'en admettant pour la chrysorhamnine de M. Kane la formule $C^{23}H^{22}O^{11}$, on a la relation très-simple

$$\underset{\text{Chrysorhamnine.}}{C^{23}H^{22}O^{11}} + 3H^2O = \underset{\text{Xanthorhamnine.}}{C^{23}H^{28}O^{14}}.$$

M. Bolley (1), frappé des résultats si discordants obtenus par MM. Kane et Gellaty, et tenant compte des travaux publiés par lui-même, par M. Rigaud et par M. Hlasiwetz, sur le quercitrin et la quercétine, entreprit quelques expériences sur la matière colorante des graines de Perse et d'Avignon.

Il voulait surtout vérifier l'hypothèse de M. Hlasiwetz, qui, de la comparaison des résultats analytiques de ces matières colorantes, avait conclu à l'identité de la xanthorhamnine avec la quercitrine et de la chrysorhamnine avec la quercétine.

On a en effet :

(1) Bolley : *Schweiz. Polyt. Zeitschr.*, t. v, p. 53.

Quercitrine séchée à 100° d'après Bolley (1841), et d'après Hlasiwetz (1859).		Xanthorhamnine de Kane.		Xanthorhamnine de Gellaty.	
C	52,49	C	52,55	C	52,10
H	5,03	H	5,15	H	5,78

Quercétine de Rigaud.		Chrysorhamnine de Kane.		Rhamnétine de Gellaty.	
C	59,23	C	58,02	C	59,41
H	4,13	H	4,70	H	4,38

En traitant des graines de Perse par de l'éther brut (par conséquent à la fois aqueux et alcoolique, ce qui explique probablement la différence des résultats de MM. Kane et Gellaty), il obtint une solution qui, distillée, laissa un résidu très-notable. Ce résidu fut repris par l'alcool ; en filtrant et évaporant doucement après addition d'eau, la solution fournit des aiguilles groupées en étoiles qui ne furent point altérées par une nouvelle dissolution, ébullition et précipitation.

L'analyse élémentaire fournit, avec les cristaux provenant de deux préparations différentes, les nombres suivants, assez peu concordants :

C	58,87	60,239
H	4,66	4,180

Les cristaux étaient un peu solubles dans l'éther pur, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool. Leur solution a donné avec l'acétate de plomb un précipité rouge brique, et avec l'azotate d'argent d'abord une coloration rouge de sang, puis il s'est produit une réduction du métal.

La quercétine présentant exactement les mêmes réactions, M. Bolley en a tiré la conséquence qu'il y a identité entre la chrysorhamnine de M. Kane, la rhamnétine de M. Gellaty et la quercétine, et a considéré comme démontrée la préexistence d'un des produits de décomposition de la quercitrine dans une matière végétale naturelle.

Par suite, il faut aussi admettre l'identité de la xanthorhamnine avec la quercitrine.

Mais comme le fait remarquer M. Bolley lui-même, cette manière de voir se trouve en contradiction avec l'assertion très-positive de M. Kane, que la chrysorhamnine (quercétine) se transforme facilement en xanthorhamnine (quercitrine), puisque la quercétine est un corps très-stable et qui ne peut guère être ramené à l'état de quercitrine (ou quercitrin). Nous rappellerons ici que M. Hlasiwetz admet encore l'identité de l'*acide rutique* ou *rutine* avec la quercitrine (1), et que la sub-

(1) Hlasiwetz : *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1855, t. XCVI, p. 123.

stance colorante, répandue dans le commerce et connue sous le nom de *flavine*, n'est autre chose, d'après MM. Hochstättler et Oehler, Koenig, Bolley et Brunner, qu'un extrait de quercitron, renfermant tantôt de la quercitrine, tantôt de la quercétine, suivant qu'on a fait intervenir dans sa préparation l'eau seule, ou les alcalis et les acides étendus et bouillants.

En 1861, M. Ortlieb (1), qui évidemment ne connaissait pas les travaux de ses devanciers, publia de nouvelles recherches sur la matière colorante des graines de Perse et d'Avignon.

En les traitant par l'eau bouillante, il observa qu'il se déposait de la solution :

1° Des grains jaunes cristallins, qu'il désigna par le nom d'*hydrate d'oxyrhamnine* $C^{21}H^{18}O^{11}$. Ils sont à peu près insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

2° Un dépôt floconneux jaune verdâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose à l'état cristallin. L'auteur le désigne par le nom d'*hydrate de rhamnine* $C^{21}H^{18}O^{10}$, séché à 140°.

Suivant la nature des graines, on obtient tantôt l'un, tantôt l'autre de ces corps en plus grande abondance.

3° Une solution qui renferme encore beaucoup de matière colorante. Elle dépose à la longue une matière colorante insoluble et d'un beau jaune, en même temps qu'il se forme un sucre fermentescible. Cette transformation peut être obtenue rapidement par l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu.

Le produit jaune insoluble, qui prend naissance en même temps que le glucose, purifié par nouvelle cristallisation dans l'alcool et séché à 140°, a reçu de M. Ortlieb le nom de *rhamnine* et la formule $C^{21}H^{16}O^{9}$.

La rhamnine de M. Ortlieb est évidemment identique avec la rhamnétine de M. Gellaty.

MM. Schützenberger et Bertèche (2) ont repris l'étude non de la matière colorante naturelle des graines de Perse, mais de son dérivé obtenu sous l'influence d'un acide bouillant.

Une décoction aqueuse de graine de Perse fut additionnée d'acide sulfurique et maintenue quelque temps à l'ébullition; il se forma un précipité abondant de matière colorante jaune floconneuse, souillée d'une certaine quantité de matière verte. Le dépôt, bien lavé à l'eau

(1) Ortlieb : *Bulletin de la Société industr. de Mulhouse*, t. XXX, p. 16.

(2) *Bulletin de la Société industr. de Mulhouse*. Nov. 1865, p. 455.

froide, fut séché et purifié par cristallisation dans l'alcool et dissolution dans l'éther. On obtint d'abord des grains cristallins et finalement des aiguilles d'un beau jaune d'or. Séchées à 120°, leur composition correspond à la formule $C^{12}H^{10}O^{5}$.

MM. Schützenberger et Bertèche ont donné à cette substance le nom, évidemment impropre, de chrysorhamnine. Il faut l'appeler *rhamnétine*, car elle est identique avec la rhamnétine de M. Gellaty, dont la formule $C^{11}H^{10}O^{5}$ ne diffère que par 1 équivalent de carbone de celle des auteurs.

Leur produit est tellement peu soluble dans l'eau même bouillante, qu'un litre d'eau à 100° n'en dissout que 0gr,653.

En le chauffant avec de l'hydrate de potasse ou de soude en solution très-concentrée, et en suivant la marche tracée par M. Hlasiwetz dans son travail sur la quercétine, il se dédouble d'une part en une substance sucrée, non précipitable par l'acétate de plomb, et d'autre part en un acide cristallisable, précipitable par ce réactif et comparable à l'acide quercétique.

Le dédoublement pourrait se formuler par l'équation :

$$\underset{\text{Rhamnétine.}}{C^{12}H^{10}O^{5}} + H^{2}O = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^{6}H^{6}O^{3}} + \underset{\text{Acide bioxyphénique.}}{C^{6}H^{6}O^{3}},$$

ou bien :

$$C^{12}H^{10}O^{5} - C^{6}H^{6}O^{3} = C^{6}H^{4}O^{2}.$$

MM. Schützenberger et Bertèche ont vérifié leur formule en préparant le dérivé acétique de leur chrysorhamnine ou de la rhamnétine. La matière colorante se dissout à chaud dans l'acide acétique anhydre. Après une heure de chauffage à 140° en vase clos, l'eau précipite des flocons à peine colorés, insolubles dans l'eau, fusibles au-dessous de 100° en une masse résineuse foncée, tandis que la rhamnétine ne fond pas même à 150°.

Le dérivé acétique se dissout à chaud dans la soude étendue et se saponifie facilement en donnant de l'acétate de soude et une solution orangée de rhamnétine régénérée, d'où les acides précipitent des flocons jaunes de la matière colorante primitive.

L'acide sulfurique concentré dégage à chaud des vapeurs d'acide acétique.

MM. Schützenberger et Bertèche, en cherchant à établir que la matière colorante dérivée des graines de Perse n'est point identique avec la quercétine, proposent pour ce corps la formule très-simple $C^{11}H^{8}O^{5}$, qui en fait l'homologue inférieur de la rhamnétine.

En effet,

$$C^{11}H^8O^5 + CH^2 = C^{12}H^{10}O^5.$$

Ils font ressortir la relation existante entre le morin, auquel MM. Hlasiwetz et Pfaundler attribuent la formule $C^{12}H^8O^5$, et la rhamnétine, puisqu'on a :

$$\underset{\text{Morin.}}{C^{12}H^8O^5} + H^2 = \underset{\text{Rhamnétine.}}{C^{12}H^{10}O^5}.$$

Très-récemment M. Buchner (1) a publié quelques nouveaux détails sur les matières colorantes de l'écorce du *rhamnus frangula* et sur la rhamnoxanthine.

La rhamnoxanthine est volatile déjà à la température ordinaire. En conservant l'écorce dans du papier blanc, on voit ce dernier se colorer en jaune et la surface intérieure de l'écorce se couvrir de petits cristaux microscopiques jaunes, brillants et soyeux. M. Buchner a essayé, en conséquence, de purifier la rhamnoxanthine brute, mélangée de sable quartzeux, par sublimation lente dans une fiole fermée, qu'on a abandonné pendant plusieurs mois sur le poêle d'un appartement. On obtint d'abord une petite quantité de lamelles cristallines jaune d'or de rhamnoxanthine, mais plus tard apparurent des aiguilles prismatiques très-légères d'une matière orangée.

Cette dernière paraît être un produit de décomposition de la rhamnoxanthine. Elle offre une grande ressemblance extérieure soit avec l'alizarine, soit avec la nucine (matière colorante orangée, sublimable, des coquilles de noix); mais elle en diffère parce qu'elle est plus soluble dans l'alcool et qu'elle se dissout dans les alcalis avec une belle couleur rouge cerise, tandis que l'alizarine donne une coloration violacée ou pourpre.

Pour présenter une vue d'ensemble sur le sujet en question, il sera utile de considérer les différentes matières colorantes jaunes, appartenant toutes à la famille des glucosides, qui viennent se grouper autour du quercitron et de la graine de Perse ou d'Avignon, et qui paraissent très-répandues dans l'organisation végétale; ce sont :

1° La quercitrine ou quercitrin;

2° L'acide rutique ou rutine, extrait de la rue (*ruta graveolens*), des câpres (boutons de fleurs de *capparis spinosa*), des marrons d'Inde, etc.;

3° La méline ou phytoméline, extraite des graines de Chine (boutons de *Sophora Japonica*);

(1) Buchner : Dingler, *Polytech. Journ.*, 1865, t. CLXXVIII, p. 413.

4° La robinine, extraite des fleurs d'açacia (*robinia pseudo-acacia*);

5° La rhamnine (xanthorhamnine), extraite des graines de Perse et d'Avignon.

[Nous pensons qu'il est rationnel d'appeler rhamnine la matière colorante de ces graines, facilement soluble dans l'eau, qui, en sa qualité de glucoside, se transforme, sous l'influence d'un acide et à l'ébullition, en matière sucrée et en rhamnétine, nom qu'il convient de substituer à celui à celui de chrysorhamnine.]

Ces cinq substances présentent entre elles la plus grande analogie. Il est possible qu'elles appartiennent à une série homologue; mais il se peut aussi, et cela semblerait résulter d'un travail de MM. Zwenger et Dronke (1), qu'elles renferment toutes de la quercétine ou des homologues de la quercétine et des sucres de natures différentes.

MM. Hlasiwetz et Pfaundler ont, en effet, démontré que le quercitrin fournit à côté de la quercétine un sucre qui n'est pas du glucose, mais de l'isodulcite, non susceptible de fermentation, $C^6H^{14}O^6$.

On connaît déjà plusieurs de ces sucres, analogues à la mannite, tels que :

L'érythrite (érythroglucine, érythromannite, pseudo-orcine, phycite) $C^4H^{10}O^4$;

La dulcite (mélampyrine, dulcose) $C^6H^{14}O^6$;

La quercite, la pinite, $C^6H^{12}O^5$.

La différence de ces sucres, conjugués dans les matières colorantes, pourrait peut-être expliquer les différences de propriétés que présentent les substances ci-dessus. Quoi qu'il en soit, il paraît démontré que, parmi les cinq principes jaunes cités, trois, la quercitrine, la rutine et la robinine, se dédoublent en sucre et quercétine; il est très-probable, pour ne pas dire certain, que la mélétine, dérivée de la méline, est également identique avec la quercétine; il n'y aurait donc que la rhamnétine, dérivée de la rhamnine, qui, d'après MM. Schützenberger et Bertèche, serait différente de la quercétine, tandis que MM. Bolley et Hlasiwetz concluent à l'identité.

Il existe d'ailleurs une relation intéressante entre la formule de la rhamnétine, donnée par MM. Schützenberger et Bertèche, et celle de la méline, admise par M. Stein (2).

$$\underset{\text{Rhamnétine.}}{C^{12}H^{10}O^5} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + H^2O = \underset{\text{Méline.}}{C^{18}H^{24}O^{12}}.$$

(1) Zwenger et Dronke : *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 145.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 351.

Il ne sera peut-être pas sans intérêt de mettre en regard les formules attribuées aux divers glucosides jaunes, cités plus haut.

Quercitrine. $C^9H^{10}O^5$ (Stein);
$C^{19}H^{18}O^{10}$ (Zwenger et Dronke);
$C^{29}H^{30}O^{17}$ (Hlasiwetz);
$C^6H^8O^4$ (Borntraeger);
$C^8H^9O^5$ (Bolley);
$C^{36}H^{38}O^{21}$ (Rigaud);
$C^{33}H^{30}O^{17}$ (Hlasiwetz et Pfaundler).

Rutine. $C^{25}H^{28}O^{15}$ (Zwenger et Dronke);
$C^9H^{12}O^6$ (Stein).

Méline. $C^{25}H^{30}O^{16} = \underset{\text{Rutine.}}{C^{25}H^{28}O^{15}} + H^2O$ (Zwenger et Dronke);
$C^9H^{12}O^6$ (Stein);
$C^{19}H^{24}O^{13} = \underset{\text{Quercitrine.}}{C^{19}H^{18}O^{10}} + H^6O^3$.

Robinine. $C^{25}H^{30}O^{16}$ (Zwenger et Dronke).

Rhamnine (xanthorhamnine). $C^{14}H^{12}O^7$ (Kane);
— $C^{23}H^{28}O^{14}$ (Gellaty).

Quant aux principes colorés, résultant du dédoublement de ces glucosides, on peut dire qu'il règne sur leur composition et leur formule une incertitude semblable. Nous avons actuellement les formules suivantes :

Quercétine. $C^{11}H^8O^5$ (Schützenberger et Bertèche);
$C^{13}H^{10}O^6$ (Zwenger et Dronke);
$C^9H^6O^4 = C^{27}H^{18}O^{12}$ (Hlasiwetz et Pfaundler).

Mellétine. $C^{24}H^{18}O^{11} = C^{12}H^9O^5\ ^1/_2$ (très-rapproché de $C^{11}H^8O^5$).

Rhamnétine. $C^{12}H^{10}O^5$ (Schützenberger et Bertèche);
$C^{11}H^{10}O^5$ (Gellaty);
$C^{28}H^{22}O^{11}$ (chrysorhamnine de Kane).

De ce qui précède, il résulte d'une manière bien palpable que ce sujet, pour être bien élucidé, exige de nouvelles expériences comparatives, et l'étude des réactions que les substances primitives ou dérivées peuvent présenter avec les divers réactifs, pour pouvoir bien établir leurs différences ou leur identité. MM. Schützenberger et Bertèche rendront un véritable service à la science et à l'industrie en revenant avec plus de détails sur cette question.

Nouveau procédé de teinture à l'indigo, par M. J. C. LEUCHS (1).

On sait que pour appliquer l'indigo dans la teinture, il faut préalablement le rendre soluble dans les solutions alcalines et caustiques en le traitant par un corps réducteur; par cette réduction, l'indigo se décolore, mais après sa fixation sur les étoffes et par leur exposition à l'air, il absorbe de nouveau de l'oxygène et reprend sa couleur primitive. Ce procédé si simple en théorie est compliqué dans la pratique de difficultés sérieuses, et il exige, de la part du teinturier, beaucoup d'habitude et une grande habileté. Ainsi, par exemple, si l'on réduit l'indigo en le faisant fermenter avec des matières végétales, dans une lessive caustique (procédé de la *cuve chaude*), les divers acides qui se produisent pendant la fermentation se combinent avec l'alcali, la liqueur cesse bientôt d'être caustique et ne jouit plus alors de la propriété de dissoudre l'indigo réduit. Pour y remédier on est obligé d'ajouter de temps en temps une nouvelle quantité d'alcali (soude, potasse ou chaux), mais si l'on en met une quantité insuffisante une partie de l'indigo réduit ne se dissout pas et se décompose bientôt sous l'influence des matières en fermentation; si au contraire on ajoute un excès d'alcali dans la lessive, on perd encore une certaine quantité d'*indigo blanc* qui se combine avec la potasse en formant un produit insoluble.

D'après M. Leuchs (de Nuremberg), tous ces inconvénients disparaissent si l'on emploie *la pectine* pour opérer la conversion de l'indigo bleu en indigo blanc. La pectine existe en quantités notables dans les raves de diverses espèces, dans les citrouilles, les melons, etc.; tous ces fruits à bon marché peuvent servir à son extraction ou même être employés directement pour réduire l'indigo. Le procédé le plus simple consiste à chauffer à 75° centigrades, 45 ou 50 kilogrammes de lessive caustique, on y ajoute 1/2 kilogramme d'indigo bien pulvérisé, puis on suspend dans la cuve une sorte de panier en fil de fer renfermant de 8 à 10 kilogrammes de raves fraîches découpées en petits morceaux. On chauffe alors graduellement jusqu'à l'ébullition : l'indigo se décolore bientôt et la solution, transvasée dans des cuves spéciales et étendue d'eau bien privée d'air, est prête à servir pour la teinture. Il est bien entendu qu'on doit éviter autant que possible le contact de l'air.

Lorsque le bain de teinture est épuisé on peut le faire servir à une

(1) *Deutsche industr. Zeitschr.*, 1865, p. 323. — *Polyt. Notizbl*, 1865, p. 277.

nouvelle opération en y ajoutant de l'indigo, un peu de soude caustique et le faisant bouillir, comme précédemment, avec une certaine quantité de raves.

Sur le treillis en fils de fer, il reste à peine 5 à 6 p. $^0/_0$ de la quantité de raves employées. Ce résidu peut être utilisé pour la fabrication du papier.

On peut facilement se convaincre de la simplicité de ce nouveau procédé en introduisant dans un tube fermé une petite quantité d'indigo délayé dans quelques gouttes de soude ou de potasse caustique, en y ajoutant un petit morceau de rave et faisant bouillir : l'indigo se décolore et se dissout rapidement, et par son exposition à l'air, reprend sa couleur primitive.

Comme les raves ne sont pas cultivées dans tous les pays et que pendant certaines saisons on ne peut pas s'en procurer de fraîches, ce procédé ne pourrait être généralisé et suivi industriellement; mais l'auteur a trouvé qu'en faisant bouillir les raves avec de l'eau, sous une pression de 2 à 3 atmosphères, on peut en extraire tous les principes actifs; aussi la maison C. Leuchs et Ce, à Nuremberg, fabrique-t-elle maintenant, sur une assez grande échelle, un *extrait de raves* dont 1 kilogramme suffit pour provoquer la dissolution à froid de 4 kilogrammes d'indigo.

Conservation des fresques au moyen de la paraffine, par M. H. VOHL (1).

Les substances à employer pour la conservation des fresques doivent à la fois consolider et renforcer les couleurs, leur donner un nouvel éclat et pouvoir être appliquées en couches transparentes.

Dans ces derniers temps on a proposé l'emploi du verre soluble pour la conservation de ces peintures; mais l'usage de ce corps présente des inconvénients dont il est facile de se rendre compte. En effet, le verre soluble n'est autre chose que du silicate de soude ou de potasse; sa réaction est alcaline et, au contact d'un sel de chaux, il se décompose; du silicate de chaux prend naissance, tandis que l'alcali, mis en liberté, absorbe peu à l'acide carbonique de l'air et se transforme en carbonate alcalin. Si l'on se sert, par exemple, du silicate de potasse, le carbonate de potasse qui se forme dans ces circonstances étant hygrométrique, attire la vapeur d'eau de l'air et le mur devient humide. Après quelque temps cependant, le carbonate potassique, ab-

(1) Dingler, *Polytechnisches Journal*, t. CLXXVIII, p. 56.

sorbant toujours de l'acide carbonique, passe à l'état de bicarbonate de potasse qui n'est pas hygrométrique, mais qui forme des efflorescences cristallines; les faibles couches de silicate de chaux ou de silice libre se détachent pendant la cristallisation du bicarbonate et entraînent naturellement les couleurs qui y adhèrent. Avec le silicate de soude il se forme de même du carbonate de soude, sel efflorescent surtout en été, qui recouvre bientôt tout le mur d'une couche saline ressemblant aux moisissures et qui entraîne également la ruine de la peinture.

L'auteur propose un autre procédé ne présentant pas tous ces inconvénients et consistant dans l'emploi d'une solution alcoolique d'un savon à la cire neutre ou d'une dissolution de cire dans la benzine. Cette couche de cire forme sur les murs un vernis brillant, et les couleurs deviennent plus vives et plus solides. Cependant, dans des bâtiments humides, cette couche prend bientôt une couleur jaunâtre qui salit les parties claires des peintures ou qui modifie les nuances; il est alors préférable d'employer de la paraffine purifiée, dissoute dans la benzine ou dans l'huile du Canada. Il suffit de saturer à froid la benzine par de la paraffine et d'en recouvrir la peinture; lorsque les dissolvants éthérés se sont évaporés, on lave le mur avec un pinceau bien mou ou une toile fine. Cette méthode n'est pas aussi coûteuse que le procédé à la cire, et on n'a pas à craindre que la couche de paraffine jaunisse.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Héliochromie; procédé de M. POITEVIN.

L'héliochromie, ou reproduction par la lumière des objets avec leurs couleurs naturelles, vient de faire un grand pas. On se souvient que MM. Becquerel et Niepce de Saint-Victor (1) étaient parvenus à obtenir sur des plaques argentées le chlorure d'argent violet, qui paraît être un sous-chlorure, et qui jouit de la remarquable propriété de s'impressionner entre les mêmes limites de réfrangibilité que la résine, de

(1) Sir John Herschel affirme avoir obtenu en 1839 une image assez imparfaite du spectre solaire avec ses couleurs naturelles. Plus tard il obtint, ainsi que M. Sébastien Dans et M. Cooper, des couleurs sur verre en ajoutant au collodion une certaine quantité de résine de gaïac.

telle sorte qu'après l'exposition à la lumière de la plaque ainsi préparée, aux rayons violets correspondent les violets, aux rayons bleus, les bleus, etc. M. Poitevin, l'infatigable chercheur, déjà bien connu de ceux qu'intéressent les progrès de l'art héliographique, vient de communiquer à la Société française de photographie, dans sa séance du 12 janvier, un procédé par lequel il obtient des épreuves en couleur, non plus sur plaque métallique, mais sur papier et sur gélatine. Ces dernières sont d'un éclat et d'une fraîcheur de tons remarquables, et imitent à s'y méprendre des vitraux. Pas plus que ses prédécesseurs, M. Poitevin ne peut fixer ses images; cependant il leur donne une stabilité beaucoup plus grande, puisqu'on peut les regarder à la lumière diffuse, ce qu'il est impossible de faire avec les épreuves sur plaque.

Avant de décrire le procédé de M. Poitevin, il peut être intéressant de rappeler en quelques mots les travaux de ses devanciers, et de montrer ainsi la marche qu'a suivie cette importante modification de la photographie.

M. Becquerel est le premier qui ait cherché à reproduire les objets avec leurs couleurs naturelles; il ne put obtenir que l'image du spectre solaire. Son procédé primitif se trouve dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences, et porte la date du 7 février 1848. Il est extrêmement simple : après avoir nettoyé et poli une lame d'argent ou de plaqué, il la plonge dans le mélange suivant, bien filtré :

Solution contenant un excès de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium	1 partie
Solution saturée de chlorure de sodium	6 —

Il se forme immédiatement, à la surface de la plaque d'argent, une couche de chlorure violet, et si l'on projette un spectre solaire sur cette surface, elle est impressionnée de manière à en reproduire les teintes principales.

M. Becquerel modifia bientôt ce procédé, et forma la couche de chlorure violet en plongeant la plaque fixée à l'électrode positif d'une pile dans un bain composé de :

Acide chlorhydrique	1 volume.
Eau	8 —

A l'électrode négatif il met une lame de platine, et abandonne à l'action du courant. L'acide est décomposé, l'hydrogène se porte sur le platine, et le chlore sur la plaque d'argent qu'il colore en violet. Plus la couche de chlorure violet est mince, plus elle est impressionnable; plus la couche est épaisse, plus les couleurs sont belles. Pour opérer

dans de bonnes conditions et avec certitude, il faut obtenir un dégagement de 6 1/2 centimètres cubes d'hydrogène par décimètre carré de surface de la plaque argentée. En interposant un voltamètre dans le circuit, il devient très-facile de surveiller et d'arrêter à son gré l'opétion de la chloruration.

Lorsque la quantité de chlorure d'argent formé est jugée suffisante, il ne reste plus qu'à sécher la plaque, à la polir légèrement avec du coton et à l'exposer. Si après la préparation on fait recuire la plaque pendant deux ou trois jours à une tempétature de 30 à 35 degrés, les couleurs sont plus éclatantes.

Les colorations obtenues par le procédé de M. Becquerel se conservent parfaitement dans l'obscurité, mais elles passent rapidement même à la lumière diffuse.

M. Niepce de Saint-Victor a, dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences, en 1851, indiqué un procédé tout différent de celui de M. Becquerel, et basé sur une curieuse observation. Ce savant expérimentateur a remarqué que les chlorures qui communiquent aux flammes une couleur particulière forment sur la plaque d'argent un chlorure capable de produire principalement cette même couleur. Ce fait très-intéressant l'a engagé à varier la composition de ses bains suivant les sujets à reproduire. Il emploie de préférence le chlore, le chlorure de cuivre et le perchlorure de fer. Les bains qu'il emploie sont de simples solutions de ces corps dont il fait varier le dosage. Au sortir du bain, la plaque est séchée, frottée avec un morceau de coton, puis exposée.

Avec des plaques ainsi préparées, M. Niepce de Saint-Victor reproduit non-seulement l'image du spectre solaire, mais encore des peintures sur verre ou même sur papier par contact, et des objets inanimés de toute nature, à la chambre noire, en prolongeant un peu l'exposition. Les couleurs métalliques viennent avec l'éclat et le ton qui leur sont particuliers.

M. Niepce de Saint-Victor, pas plus que M. Becquerel, n'a pu fixer ses épreuves, cependant il les a mises en état de supporter l'éclat du jour pendant plusieurs heures, en recouvrant la plaque avant l'exposition à la lumière d'une solution saturée de chlorure de plomb préalablement fondu, mélangé d'une quantité de dextrine suffisante pour former un vernis. En résumé, voici les plus importantes modifications apportées par M. Niepce de Saint-Victor au procédé de M. Becquerel :

1° Simplification de l'opération, grâce à la suppression de l'appareil électrique ;

2° Obtention de tons plus beaux et plus variés, par la composition différents des bains;

3° Plus grande impressionnabilité de la couche qui permet de faire à la chambre noire ou par contact des épreuves de différents objets;

4° Plus grande stabilité de l'image.

Récemment, vers la fin de 1865, un Suédois, M. Hissopp, a dans une brochure, traité longuement des épreuves héliochromiques. Il déclare n'avoir pu obtenir d'épreuves sur papier, et affirme :

1° Que l'on obtient les couleurs naturelles des objets sur plaque chaque fois que la couche d'argent sensibilisé est la plus mince possible;

2° Que les images peuvent être fixées en laissant pendant plusieurs jours séjourner les plaques, à l'abri de la lumière, dans un bain d'eau distillée additionnée de deux à cinq gouttes d'ammoniaque liquide par litre d'eau. Cette fixation ne détériore que fort peu la couleur.

3° Que les couleurs naturelles des objets obtenues à l'aide de la photographie n'ont rien d'artistique, qu'elles sont mates, et semblables à celles des mauvaises lithochromies.

Citons encore les travaux de M. Brail-Taylor, qui obtient les couleurs naturelles des objets en plongeant pendant cinq minutes sa glace dans :

Eau	10^c.c.
Acide chlorhydrique	4 gouttes.
Solution aqueuse de sel marin	4 —

M. Taylor (1) dit qu'il obtient certaines couleurs sur papier; en lavant celui-ci avec du nitrate d'argent, puis avec du fluorure de sodium, il parvient à reproduire le jaune, le bleu et le vert du spectre solaire.

Voici maintenant ce qu'a fait M. Poitevin. Sans nous attacher, malgré son importance évidente, au changement de support, à la substitution du papier à la plaque argentée, considérons simplement la modification radicale apportée au procédé décrit ci-dessus, c'est-à-dire l'emploi de l'acide chromique, libre ou combiné aux bases, des chlorures alcalins, ou de l'azotate d'urane. Ces corps, sans action spontanée sur le chlorure d'argent, facilitent, paraît-il, considérablement l'impression lumineuse par le dégagement de chlore, d'oxygène, etc., auquel ils donnent lieu.

Dans la note sommaire dont il a donné lecture, M. Poitevin ne décrit pas toutes les particularités de son procédé; il annonce qu'il reviendra

(1) *Photographic News*, 22 Décembre 1865.

sur ce point, et se contente d'indiquer sommairement la marche de l'opération.

Le papier photographique, recouvert à l'avance de sous-chlorure violet, est enduit avec un mélange à volumes égaux de dissolutions de bichromate de potasse à saturation, de sulfate de cuivre à saturation, et de chlorure de potassium à 5 p. $^0/_0$. Le bichromate, qui pourrait être remplacé par l'acide chromique, est l'agent principal; le sulfate de cuivre facilite la réaction, et le chlorure de potassium empêche les blancs qui se forment de passer ensuite au gris.

L'impression à travers une peinture sur verre est de cinq à dix minutes au soleil; ce papier est donc suffisamment sensible pour servir dans l'appareil d'agrandissement, mais non pas dans la chambre noire.

Après l'impression que l'on peut suivre, on lave l'épreuve dans de l'eau acidulée par l'acide chromique ou contenant de l'acide sulfurique et du bichromate alcalin, afin de dissoudre la préparation; puis après un lavage à l'eau ordinaire, on passe l'épreuve dans de l'eau contenant du bichlorure de mercure, dans une solution de nitrate de plomb et enfin on la lave à grande eau.

Les épreuves ainsi préparées peuvent être conservées dans un album et à la lumière diffuse, mais elles ne peuvent résister à l'action du soleil, qui les fait brunir.

Il ne nous reste donc plus que deux choses à trouver pour être en possession d'un procédé héliochromique complet et pratique. Un collodion héliochromique aussi sensible que le collodion ordinaire et un agent fixateur.

Collodion sec.

Procédé Fothergill. Modification de M. ACKLAND (1).

L'auteur emploie un bon collodion brômo-ioduré ordinaire, qu'il sensibilise dans un bain de nitrate d'argent additionné d'environ 10 0/0 d'acide acétique. On lave de manière à enlever le nitrate d'argent, et on recouvre la couche encore humide du mélange suivant :

Solution n° 1. —	Nitrate d'argent	0 gr 5
	Eau distillée	125 c.c.
Solution n° 2. —	Albumine préparée	15 c.c.
	Ammoniaque liquide	4
	Eau	125

(1) *The Britisch Journal of Photography*, 22 Octobre 1865.

On mélange au moment les deux solutions par parties égales, on verse deux ou trois fois le liquide sur la glace, et on le laisse écouler pendant cinq minutes. On verse alors cinq ou six fois sur la glace une solution composée de :

Acide acétique cristallisable	3 c.c. 88
Eau	710

et on laisse sécher.

L'albumine préparée, employée dans la solution numéro 2, contient :

Albumine	250 c.c.
Eau	31,10
Acide acétique cristallisable	24 gouttes.
Ammoniaque liquide	1 c.c. 94

On mélange d'abord l'acide avec l'eau, on ajoute ensuite l'albumine en ayant soin d'agiter avec une baguette pendant une minute. Au bout d'une heure on filtre à travers une mousseline claire, et l'on ajoute l'ammoniaque. Dans un flacon bien bouché cette albumine se conserve au moins un an.

La sensibilité obtenue par ce procédé est, paraît-il, très-grande ; l'auteur de l'article que nous avons sous les yeux dit que les feuillages les plus foncés viendraient bien avec une pose de cinquante à soixante secondes.

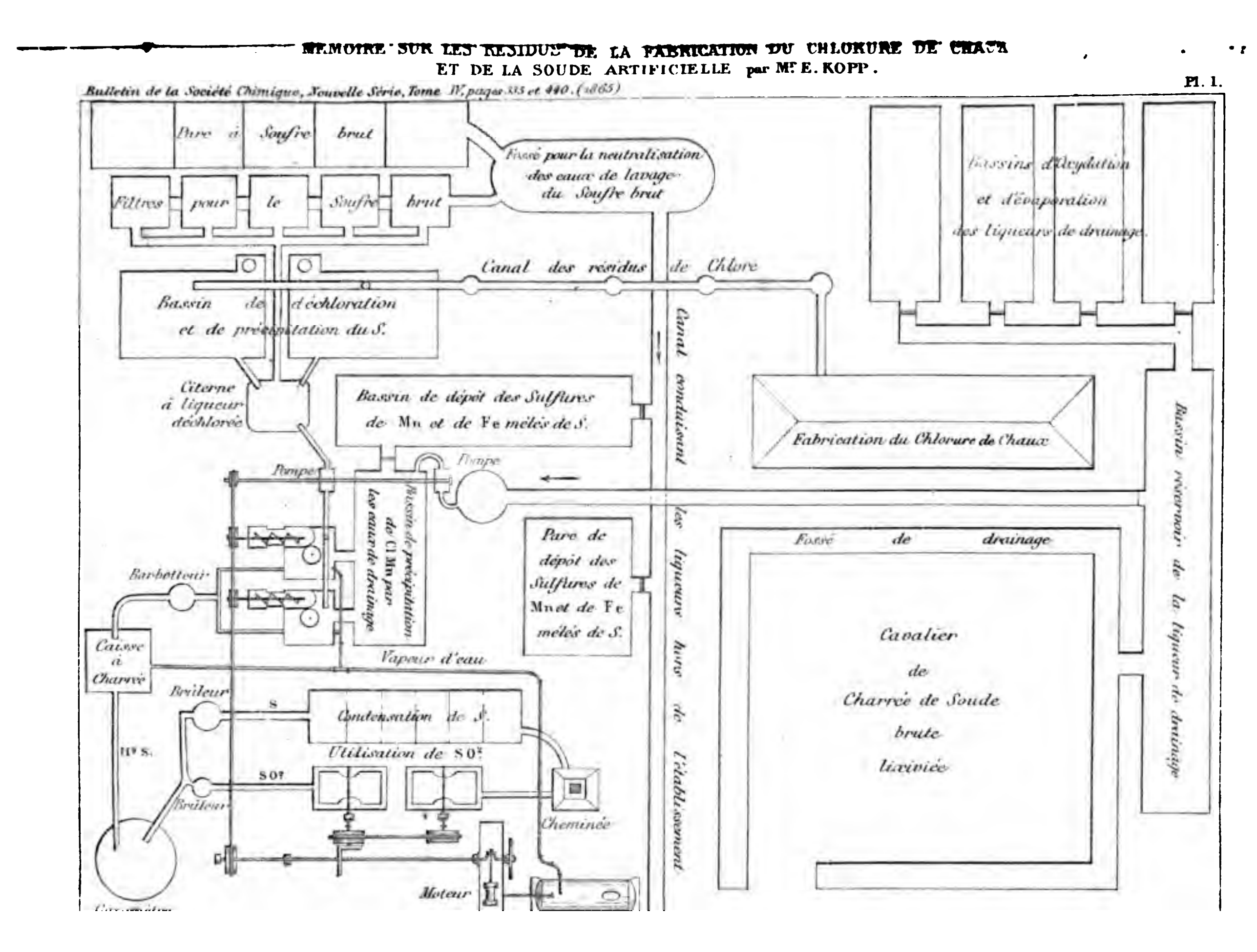
On développe avec la solution suivante :

Acide pyrogallique	6 gr. 47
Alcool	62 c.c. 20

L'auteur suppose qu'il s'agit de développer une glace stéréoscopique. Il met deux gouttes du liquide ci-dessus dans 7 cc. 76 d'eau, et verse ce mélange sur la glace. Lorsque les grandes lumières sont franchement apparentes, il ajoute au révélateur une goutte de la solution argentique suivante :

Nitrate d'argent	0gr. 194
Acide nitrique	0 194
Eau distillée	31c.c. 10

Après avoir fait passer deux ou trois fois cette solution sur la glace, il renforce avec le bain ordinaire d'acide pyrogallique, d'acide acétique et de nitrate d'argent, et fixe au moyen de l'hyposulfite de soude, à la manière ordinaire.


MÉMOIRE SUR LES RÉSIDUS DE LA FABRICATION DU CHLORURE DE CHAUX
ET DE LA SOUDE ARTIFICIELLE par Mr E. KOPP.
Bulletin de la Société Chimique, Nouvelle Série, Tome IV, pages 335 et 440. (1865)
Pl. 1.
Parc à Soufre brut
Fossé pour la neutralisation des eaux de lavage du Soufre brut
Filtres pour le Soufre brut
Bassins d'oxydation et d'évaporation des liqueurs de drainage.
Canal des résidus de Chlore
Bassin de déchloration et de précipitation du S.
Citerne à liqueur déchlorée
Bassin de dépôt des Sulfures de Mn et de Fe mêlés de S.
Canal conduisant les liqueurs hors de l'établissement
Fabrication du Chlorure de Chaux
Bassin réservoir de la liqueur de drainage
Pompe
Bassin de précipitation de Cl Mn par les eaux de drainage
Parc de dépôt des Sulfures de Mn et de Fe mêlés de S.
Fossé de drainage
Cavalier de Charrée de Soude brute lixiviée
Barbotteur
Caisse à Charrée
Vapeur d'eau
Brûleur
Condensation de S.
Utilisation de SO²
H² S.
Cheminée
Moteur

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 16 FÉVRIER 1866.

Présidence de M. Berthelot.

Sont nommés membres résidants, MM. Köhl et Tissandier, et membres non résidants, MM. Albert Édouard Schlumberger, à Mulhouse, et Ladendof, à Mannheim.

M. Marignac adresse un second mémoire imprimé sur les combinaisons du niobium et sur les minéraux niobifères.

M. Wurtz, après avoir rappelé les belles synthèses organiques réalisées par M. Carius, à l'aide de l'acide hypochloreux hydraté, annonce qu'il a obtenu le chlorure de thionyle par la réaction de l'acide hypochloreux anhydre sur le soufre en suspension dans le protochlorure de soufre.

M. Berthelot expose les motifs qui le portent à considérer le propylène bromé dérivé de la glycérine comme isomérique, mais non identique avec le bromure d'allyle.

M. Friedel entretient la Société de la suite des recherches qui lui sont communes avec M. Crafts, et relatives aux combinaisons éthylées du silicium. Il décrit le *silicium-éthyle bichloré* et indique les divers modes de production de l'*oxyde de silicium-triéthyle*.

M. Maumené conteste l'exactitude de la loi de M. Semenoff sur les relations qui existent entre les volumes moléculaires dans les réactions chimiques, et cite quelques exemples à l'appui de son assertion. MM. Wurtz et Berthelot présentent quelques observations au sujet de cette communication.

SÉANCE DU 2 MARS 1866.

Présidence de M. Berthelot.

M. Ruysson est nommé membre résidant.

M. Hugueny, professeur au lycée impérial de Strasbourg, adresse deux mémoires imprimés, intitulés :

1° *Recherches sur la composition chimique et les propriétés qu'on doit exiger des eaux potables ;*

2° *Recherches expérimentales sur la dureté des corps et spécialement sur celle des métaux.*

M. le professeur P. de Wilde, membre de la Société, adresse de Gembloux (Belgique) une réclamation de priorité au sujet des dernières communications de M. Berthelot, relatives à la production de l'acétylène dans les combustions incomplètes.

Il envoie à l'appui une note publiée dans les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*. (Voir plus bas.)

M. P. de Wilde envoie également une note relative à la fixation de l'hydrogène sur l'acétylène sous l'influence du noir de platine.

M. Berthelot présente quelques observations au sujet de la réclamation de M. de Wilde. (*Voir plus bas.*)

M. Berthelot, en exposant la suite de ses recherches sur l'acétylène, indique les propriétés qui différencient l'acétylène de l'allylène.

Il présente, en outre, un mémoire sur une nouvelle classe de radicaux organo-métalliques composés, dérivés de l'acétylène et de l'allylène.

M. Marc Delafontaine expose les résultats de ses recherches sur les métaux de la cérite et de la gadolinite, et discute les résultats obtenus par divers chimistes, notamment et en dernier lieu, par MM. Bahr et Bunsen.

M. Cloez présente de l'iridium en petits cristaux cubo-octaédriques obtenus par la décomposition du chlorure dans certaines conditions de température. La même méthode peut fournir le platine et même l'or à l'état cristallisé.

M. Jungfleisch expose la suite de ses recherches sur les composés dérivés de la benzine par chloruration.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Extrait d'une lettre de M. SCHUTZENBERGER.

Dans le *Bulletin* de février 1866, au compte rendu analytique d'un travail de M. Hoppe-Seyler sur l'albumine, on lit à la page 138 :

« L'assertion de M. Schützenberger qu'un albuminate dissous dans « l'acide acétique fournit par la dialyse une albumine soluble, est ba- « sée sur un fait erroné. D'après sa propre description, on peut voir « que ce savant n'a obtenu qu'un albuminate ordinaire. »

La note que j'ai présentée à l'Académie des sciences (*Comptes rendus*, t. LVIII, p. 88), a pour titre :

Transformation de l'albumine coagulée et de la caséine en une albumine soluble et coagulable par la chaleur.

J'y rends simplement compte d'une expérience par laquelle j'ai obtenu, en partant de l'albumine coagulable ou de la caséine, une liqueur susceptible de se coaguler par la chaleur, sans tirer aucune conséquence des faits observés.

J'ai si peu eu l'intention d'annoncer que j'avais régénéré de l'albumine, que j'ajoutais à la fin : « Malgré cette *apparente* analogie avec « les solutions naturelles d'albumine, le liquide obtenu présente des « différences assez marquées. »

Je suis très-porté à croire que mon albumine *dialysée* représente l'analogue de l'albumine ou de la silice solubles de M. Graham.

La moindre trace d'alcali coagule ce liquide; il est donc peu probable qu'il représente une solution d'albuminate ordinaire, comme le dit le compte rendu du mémoire de M. Hoppe-Seyler.

Il n'y a donc là aucun fait erroné, mais bien une interprétation inexacte de la portée de mon travail.

Sur la loi des volumes de M. Semenoff, par M. E. MAUMENÉ.

M. Semenoff a cru pouvoir établir (1), comme une règle générale des actions chimiques, l'égalité entre la somme des volumes des matières employées et la somme des volumes des matières produites. On pourrait, suivant ce chimiste, s'appuyer sur ce principe pour calculer les densités, etc., etc.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. III, p. 332 (1865).

Je crois la règle peu certaine. Outre que les réactions chimiques ne sont *jamais* représentées par les formules dont M. Semenoff continue de faire usage, on peut montrer, même en faisant l'emploi de ces formules empiriques, combien la règle présente d'exceptions et est inacceptable.

Voici quelques exemples :

KO,HO, volume	28,00	KO,SO^3, volume	32,7
SO^3,HO	26,50	2 HO	18,0
Somme	54,50	Somme	50,7

Différence $3^{vol.}$,8

CaO,HO	17,8	$SO^3,CaO.2HO$	36,91
SO^3,HO	26,5		
Somme	44,3		

Différence $7^{vol.}$,39

$C^4H^4O^4$	56,44	$C^4HCl^3O^4$	101,0
6 Cl	160,2	3 HCl	86,1
Somme	216,64	Somme	187,1

Différence $29^{vol.}$,54

Cl	26,7	ClK	38,4
K	45,3		
Somme	72,0		

Différence $33^{vol.}$,6

Je crois inutile de multiplier les exemples.

Sur le verre de thallium, par **M. LAMY.**

Des recherches, que j'ai publiées en 1864, sur les alcools thalliques, ayant montré que ces liquides jouissaient de pouvoirs réfringent et dispersif considérables, que l'alcool éthyl-thallique, en particulier, était le plus réfringent de tous les liquides connus, j'ai pensé que l'oxyde de thallium, substitué à la potasse ou au minium dans la composition du verre, conserverait probablement dans ce verre les propriétés réfringentes qu'il communiquait à l'alcool thallique, et pourrait ainsi donner naissance à des composés intéressants au double point de vue optique et artistique.

Dès la fin de 1864 je m'occupai donc de produire du verre de thal

lium. Conformément à mes prévisions, mes expériences établirent que non-seulement le thallium peut remplacer le potassium ou le plomb pour donner des verres transparents, mais encore que ces verres, d'une teinte jaunâtre, très-denses, jouissaient de pouvoirs réfringents supérieurs à ceux de tous les verres connus. Les échantillons obtenus et les résultats de mes mesures furent présentés à la Société impériale des sciences de Lille, dans les séances du 17 février et du 21 juillet 1865.

Mais des difficultés sérieuses que j'avais rencontrées en opérant sur quelques dizaines de grammes de matière au plus, et la petitesse des échantillons, insuffisants pour se faire une idée nette de ce que pourrait donner une fabrication en grand, m'ont engagé à tenter de nouveaux essais comparatifs dans une manufacture de glaces. J'ai été assez heureux pour pouvoir faire faire ces essais à la manufacture de Saint-Gobain, par le bienveillant intermédiaire de M. Pelouze. Ce sont les échantillons taillés et polis du cristal obtenu que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de la Société.

Ces échantillons ont été faits en prenant pour type le cristal ordinaire, et en y remplaçant successivement le minium ou le carbonate de potasse par le carbonate de thallium en proportions équivalentes.

L'échantillon que j'appelle n° 1, a été composé avec :

Sable	300
Carbonate de thallium pur	400
Carbonate de potasse	100

Le verre résultant du mélange fond et s'affine facilement; mais la masse refroidie n'est pas homogène. Les couches qui occupaient la partie supérieure du creuset ont une coloration jaunâtre moins prononcée, et une densité moins grande que les couches inférieures, qui sont, d'ailleurs, plus riches en thallium.

L'échantillon n° 2 a été obtenu avec les proportions suivantes :

Sable	300
Minium	200
Carbonate de thallium pur	335

Ce mélange fond et s'affine plus facilement que le précédent; la masse est tout à fait homogène, mais présente une teinte jaune, agréable d'ailleurs et très-brillante. La densité 4,235 et l'indice de réfraction 1,71 (rayon jaune) sont supérieurs aux éléments correspondants de tous les verres connus.

En variant les proportions de carbonate de thallium dans les divers

mélanges que j'ai fait fondre, j'ai obtenu des verres dont la densité a varié depuis 4,235 jusqu'à 5,625, et des indices de réfraction depuis 1,71 jusqu'à 1,965.

De toutes mes expériences, je crois pouvoir conclure : 1° que le thallium remplace le potassium mieux que le plomb dans la composition du verre, nouvelle preuve en faveur du rang que j'ai assigné au nouveau métal dans la classification; 2° que le thallium donne au verre une coloration jaune, comme le sodium lui communique une coloration verte; 3° que le verre de thallium est plus dense, plus réfringent que le verre de potasse; 4° enfin, qu'il sera sans doute possible de tirer parti de ces propriétés du cristal de thallium pour la fabrication de certains verres d'optique ou des pierres précieuses artificielles.

Sur les terres de la gadolinite, par M. Marc DELAFONTAINE.

Depuis la publication de mon dernier mémoire sur les terres de la gadolinite, j'ai eu l'occasion de faire quelques observations qui modifient partiellement mes conclusions antérieures, et rendent nécessaire une exposition nouvelle des caractères appartenant à l'yttria, à l'erbine et à la terbine.

Voici, d'une manière brève, quel est l'état actuel de mes connaissances sur ce sujet :

Comme Mosander l'avait annoncé, l'ancienne yttria est bien un mélange de trois terres distinctes, très-difficiles à séparer sans doute, mais dont les propriétés ne laissent prise à aucune équivoque, comme on va en juger.

Yttria. — Cette base est blanche, même après une forte calcination au contact de l'air. Chauffée au chalumeau, dans la partie la plus chaude du dard, elle émet une lumière blanche, pure. Avec le borax elle donne une perle incolore à froid et à chaud.

Le carbonate de baryte la précipite de ses dissolutions à la température de l'eau bouillante; toutefois le déplacement est très-incomplet.

Le sulfate d'yttria est plus soluble à froid qu'à chaud; il cristallise en petits prismes incolores, transparents, isomorphes avec les sels correspondants à base de didyme, d'erbium et de terbium.

A l'état hydraté, il se dissout très-lentement dans l'eau froide, mais si on l'a préalablement desséché, la dissolution s'effectue d'une manière rapide, pourvu toutefois qu'on ait soin d'agiter continuellement la liqueur.

Le sulfate d'yttria renferme 23,68 p. $^0/_0$ d'eau et sa formule est

$$(YO,SO^3)^3 + 8Aq.$$

L'azotate yttrico-potassique est très-soluble dans le sulfate de potasse et dans l'eau pure.

L'azotate d'yttria est incolore; étant fondu, il forme un verre limpide qui se prend, par le refroidissement, en une masse blanche feuilletée.

Lorsque ce sel renferme de l'erbine et de la terbine, il jaunit en se décomposant et laisse ensuite, si on le reprend par l'eau, un résidu jaune dans lequel se sont condensées les terres en mélange.

L'oxalate d'yttria se prépare en précipitant l'azotate, par exemple, au moyen de l'acide oxalique. C'est une poudre blanche, très-peu cristalline, légèrement soluble dans les liqueurs acides. Séché à 100°, il retient 1 atome d'eau. Par la calcination, on en retire 45,12 p. $^0/_0$ d'yttria.

La précipitation des sels d'yttria par les oxalates alcalins donne lieu à la production d'oxalates doubles.

Le poids atomique de l'yttria paraît devoir être fixé à 465 environ. (O = 100).

Erbine. — Si, pour purifier l'erbine obtenue d'après les préceptes de Mosander, on lave son sulfate double potassique avec du sulfate de potasse, on constate que cette terre perd de plus en plus la faculté qu'elle avait d'abord de montrer un spectre d'absorption et qu'elle doit, par conséquent, à son mélange avec une terre étrangère. *C'est donc par erreur que M. Bahr, et moi, ensuite avons annoncé que les dissolutions d'erbine peuvent montrer un spectre d'absorption.*

Voici les propriétés de l'erbine purifiée :

Elle est jaune, mais avec des nuances très-variables; obtenue par la calcination de l'oxalate, elle est assez pâle; si on la jette alors dans l'eau, les portions qui demeurent les dernières en suspension, sont encore plus claires. L'hydrate est blanc, semblable à l'alumine, il ne change pas de couleur à l'air, mais il en attire l'acide carbonique, ce qui le rend pulvérulent à la longue; il perd toute son eau au rouge et se transforme alors en fragments jaune orangé foncé, denses, dur et cohérents. En chauffant l'erbine dans un courant d'hydrogène, on la rend blanche avec production d'un peu d'eau; après ce traitement, elle ne reprend pas sa couleur jaune au contact de l'air aux températures ordinaires. Les acides étendus dissolvent lentement, mais d'une manière complète, l'erbine qui a subi une forte calcination.

Les dissolutions erbiques sont incolores ou quelquefois faiblement rosées.

L'erbine se comporte sous l'influence de la chaleur et des fondants, de la même manière que l'yttria, à cette différence près, qu'elle blanchit par suite d'une réduction partielle.

Le carbonate de baryte précipite l'erbine, soit à froid, soit à chaud, mais la précipitation n'est presque jamais complète.

Les propriétés du sulfate d'erbine rappellent tout à fait celles du sel correspondant d'yttria; sa formule est :

$$(ErO,SO^3)^3 + 8 \text{ aq.}$$

Le sulfate erbico-potassique est plus soluble dans l'eau pure que le sulfate céroso-potassique.

Le carbonate d'erbine est un peu moins soluble dans le carbonate d'ammoniaque que celui d'yttria.

Mes anciennes expériences m'avaient conduit, pour le poids atomique de l'erbine, au nombre 596; de nouveaux essais rendent très-probable que cette valeur doit être un peu abaissée.

Terbine.—Dans mon dernier mémoire, j'ai signalé l'existence d'une terre caractérisée par des bandes d'absorption correspondant à deux de celles du didyme; contrairement à ma première opinion, ce corps paraît différent de la vraie terbine de Mosander, sans que pourtant l'on puisse encore affirmer avec M. Bunsen qu'il n'est autre chose qu'un mélange des terres déjà connues.

Terre à spectre d'absorption (1). — *Erbine de MM. Bahr et Bunsen.*

MM. Bahr et Bunsen (2) identifient cette terre avec l'erbine, dont elle ne possède pourtant pas les caractères fondamentaux. L'ensemble de ses propriétés montre d'une manière presque certaine que c'est la vraie terbine dont MM. Bahr et Bunsen nient l'existence. Ces deux chimistes en ont fait une étude très-exacte et ont réussi, les premiers, à l'obtenir à l'état de pureté; voici ce que j'ai pu vérifier par moi-même :

La terbine est rose pâle, aisément soluble dans les acides, avec lesquels elle forme des liqueurs roses. Son azotate peut, par une calcination ménagée, donner un sel basique soluble et cristallisable. Le

(1) Pour le dessin de ce spectre, voir *Archives des sciences phys. et natur., de Genève*, t. XXI, pl. I, p. 1.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 1. Janvier 1866.

carbonate de baryte se comporte à l'égard des sels de terbine de la même manière qu'avec ceux d'erbine. Son carbonate est moins soluble dans le carbonate d'ammoniaque que celui d'yttria. Seule, au chalumeau ou dans la flamme d'un bec de Bunsen, elle devient incandescente en émettant une lumière verte; si on la regarde alors avec le spectroscope, elle montre les bandes lumineuses du spectre du terbium. Ces bandes lumineuses correspondent aux bandes obscures du spectre d'absorption.

Ses dissolutions acquièrent un pouvoir spectroscopique d'autant plus grand que son poids atomique devient plus élevé (1).

Le sulfate terbico-potassique est soluble dans le sulfate de potasse.

L'hydrogène ne décolore pas la terbine.

En résumé, je crois bien démontrée l'existence des oxydes suivants:

1° L'yttria blanche, à équivalent très-bas;

2° L'erbine jaune, à équivalent plus élevé;

3° La terbine rose, dont le poids atomique est plus élevé encore.

Enfin je considère comme assez probable l'existence d'un quatrième corps doué d'un spectre d'absorption très-simple correspondant à une partie de celui du didyme.

Poids atomique de l'yttria. — Le poids atomique de l'yttria a été déduit de l'analyse de son sulfate.

Trois dosages ont donné pour ce sel 23,76-23,70 et 23,55 p. $^0/_0$ d'eau; moyenne 23,68.

Le sel anhydre, dissous, précipité par l'oxalate d'ammoniaque, puis calciné, a laissé 48,23-48,09 et 48,37 p. $^0/_0$ de terre, ce qui conduit aux équivalents 466-462,5 et 468, dont la moyenne est 465,5.

Comme contrôle, on a analysé un oxalate d'yttria provenant d'une autre préparation; ce sel a donné 45,12 p. $^0/_0$ de terre; l'équivalent 465 exige 45,27 p. $^0/_0$. La composition du sulfate hydraté, calculée avec ce même équivalent, exige 23,71 p. $^0/_0$ d'eau.

MM. Bahr et Bunsen ont trouvé 485 pour l'équivalent de l'yttria, et M. Berlin est arrivé à des nombres compris entre 462 et 484.

Faits pour servir à l'histoire de l'acétylène, par M. BERTHELOT.

J'ai dit comment l'acétylène prenait naissance dans la combustion incomplète de tous les gaz et vapeurs hydrocarbonés; mais, au contraire, je n'ai pas réussi à le manifester dans la combustion incomplète de l'hydrogène simplement mélangé avec les gaz et vapeurs carbonés

(1) MM. Bahr et Bunsen fixent l'équivalent de la terbine à 803.

qui ne renferment pas d'hydrogène : tels que l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone, le cyanogène. Dans la présente note, je me propose de chercher si cette différence subsiste lorsque les divers gaz et vapeurs précédents sont décomposés, non plus par la combustion incomplète, mais par l'étincelle électrique.

Tous les gaz et vapeurs hydrocarbonés, en effet, lorsqu'ils sont traversés par une série d'étincelles, fournissent à l'instant de l'acétylène. En est-il de même lorsque l'hydrogène, au lieu d'être combiné au carbone, est simplement mélangé avec un gaz carboné? Voici les faits que j'ai observés :

1° L'étincelle, en traversant un mélange de cyanogène et d'hydrogène, donne, en effet, naissance à de l'acétylène. L'expérience doit être faite avec un appareil à forte tension, parce que le mélange de cyanogène et d'hydrogène oppose une grande résistance au passage de l'étincelle. Il faut rapprocher les fils de platine qui la transmettent, à quelques millimètres l'un de l'autre. L'étincelle qui jaillit entre eux offre l'aspect d'un large et magnifique ruban bleuâtre, entouré d'une épaisse auréole.

Quelques minutes suffisent pour donner naissance à une proportion sensible d'acétylène. La formation de ce gaz, dans ces conditions, est un peu plus lente qu'avec les gaz hydrocarbonés, mais sans qu'il y ait là une différence vraiment caractéristique. Pour constater cette formation, on absorbe l'excès de cyanogène à l'aide d'un fragment de potasse humectée, puis on traite le résidu gazeux par le chlorure cuivreux ammoniacal. Ces précautions sont nécessaires, parce que le cyanogène lui-même est absorbé par le réactif, avec formation d'un précipité verdâtre. Il faut commencer par l'éliminer, pour pouvoir constater l'existence de l'acétylène.

2° L'étincelle, en traversant un mélange gazeux de sulfure de carbone et d'hydrogène, donne également naissance à de l'acétylène. En même temps il y a dépôt de soufre, dont une partie sulfure les fils de platine. L'étincelle jaillit plus facilement dans ce mélange que dans le mélange précédent.

La formation de l'acétylène aux dépens du sulfure de carbone est plus lente qu'aux dépens du cyanogène; il est bon de prolonger l'action de l'étincelle pendant une heure ou deux, afin de la rendre bien manifeste.

Pour la constater, on traite le mélange gazeux par un fragment de potasse humectée, laquelle absorbe une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Puis on introduit dans l'éprouvette 5 ou 6 gouttes d'alcool,

sans enlever la potasse. On agite : la vapeur du sulfure de carbone est absorbée presque aussitôt.

On fait passer le résidu gazeux dans une autre éprouvette, et on le traite par le réactif cuivreux.

Pour bien manifester l'acétylène, il ne faut pas ajouter brusquement un grand volume du réactif dans l'éprouvette, mais le faire arriver goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il forme une couche extrêmement mince à la surface du mercure.

L'acétylurè cuivreux se forme alors rapidement à la surface de cette couche, sans être délayé dans une grande masse de liquide, et sans risquer d'être suroxydé à mesure par le bioxyde de cuivre, que le réactif contient toujours en certaine quantité.

3° La formation de l'acétylène au moyen de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est beaucoup plus difficile à mettre en évidence.

Un courant d'étincelles, prolongé pendant plusieurs heures dans le mélange de ces deux gaz, sans précautions spéciales, ne donne pas lieu à une trace sensible d'acétylène ; j'avais reconnu ce fait autrefois, je l'ai vérifié de nouveau. Mais le succès de mes nouvelles expériences avec le cyanogène et le sulfure de carbone m'a engagé à reprendre l'étude de l'action de l'étincelle sur l'oxyde de carbone.

J'ai pensé que la formation de l'acétylène était entravée par celle de l'eau, produite en vertu de la réaction des deux gaz

$$C^2O^2 + H^2 = C^2 + H^2O^2$$

et par celle de l'acide carbonique, produit en vertu de la décomposition directe de l'oxyde de carbone

$$2C^2O^2 = C^2O^4 + C^2.$$

Pour écarter ces conditions défavorables, j'ai introduit dans l'éprouvette un fragment de potasse très-légèrement humectée à la surface, c'est-à-dire capable d'absorber à mesure l'acide carbonique et la vapeur d'eau ; je dis la vapeur d'eau elle-même, parce que la couche sirupeuse d'hydrate de potasse qui se forme à la surface du fragment alcalin n'émet pas de vapeur sensible à la température ordinaire et possède, au contraire, la propriété de dessécher les gaz.

En opérant ainsi sur un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxyde de carbone, j'ai réussi à constater la formation de l'acétylène :

$$2C^2O^2 + 3H^2 = C^4H^2 + 2H^2O^2.$$

Il a fallu prolonger l'expérience pendant 10 heures, avec de très-fortes étincelles, pour obtenir un résultat appréciable.

En raison de cette difficulté, on voit que dans un gaz qui ne contient ni soufre, ni azote combiné, la formation immédiate de l'acétylène sous l'influence de l'étincelle demeure caractéristique des vapeurs et gaz hydrocarbonés.

Sur la production de l'acétylène (nouvelles méthodes),

par **M. P. DE WILDE,**
Professeur de chimie à l'Institut agricole de l'État, à Gembloux (Belgique) (1).

Il est peu de corps en chimie organique qui prennent naissance dans des conditions aussi nombreuses et aussi variées que le gaz acétylène. Mais, jusqu'à présent, aucun des modes de production connus n'a permis de le préparer facilement en quantités considérables, ce qui eût mis les chimistes en mesure d'étudier la série acétylénique, dont on connaît à peine quelques termes.

Nous avons essayé de combler cette lacune; mais, malgré les nombreuses expériences que nous avons instituées, nous ne sommes pas parvenu à atteindre le but désiré.

Toutefois, les résultats auxquels nous sommes arrivé nous paraissent présenter quelque intérêt; nous nous permettons de les communiquer à la Société.

Frappé de ce fait, que la liqueur des Hollandais ne diffère de l'acétylène que par 2HCl, nous nous sommes demandé si ce corps ne se dédoublerait pas sous l'influence de la chaleur en acide chlorhydrique et acétylène, comme la formule suivante l'indique :

$$\text{C}^2\text{H}^4,\text{Cl}^2 = \text{C}^2\text{H}^2 + 2\text{HCl}.$$

En effet, si l'on dirige la vapeur du chlorure d'éthylène à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge vif, le dédoublement prévu s'effectue; l'acide chlorhydrique est retenu dans un flacon laveur contenant de l'eau, et l'acétylène est condensé dans du protochlorure de cuivre ammoniacal. Mais la majeure partie de la liqueur des Hollandais subit une altération beaucoup plus profonde; il se dépose beaucoup de charbon dans le tube, et en même temps, de l'hydrogène, du gaz des marais et un gaz chloré, absorbable par le brome, probablement de l'éthylène chloré, prennent naissance. Nous n'avons pu préparer par ce procédé, en nous plaçant dans les circonstances les plus favorables, que deux litres d'acétylène, en partant de cent grammes de liqueur des Hollandais.

(1) Extrait des *Bulletins de l'Acad. royale de Belgique*, 2e sér., t. XIX, n° 1, p. 90 (1865). Mémoire présenté à cette Académie dans la séance du 14 Janv. 1865.

Nous n'avons pas été plus heureux en employant, dans les mêmes conditions, le gaz éthylène monochloré G^2H^3Cl. Ce gaz, en effet, se décompose par la chaleur en donnant de l'acétylène et de l'acide chlorhydrique; mais ici encore la majeure partie de la substance se transforme en carbone, hydrogène et gaz de marais.

Nous indiquerons, pour terminer, deux modes très-curieux de production de l'acétylène, car ils ne ressemblent guère à aucun de ceux qui sont connus aujourd'hui. En effet, nous produisons un corps éminemment combustible, l'acétylène, par la combustion même.

1° Tout chimiste connaît cette curieuse expérience, qui consiste à enflammer un mélange, récemment préparé, d'un volume de gaz oléfiant et deux volumes de chlore. On avait admis que, dans ce cas, l'éthylène était décomposé en charbon et acide chlorhydrique :

$$G^2H^4 + 4Cl = 4HCl + G^2.$$

La majeure partie des matières mélangées subit effectivement ce mode de décomposition, mais nous avions été frappé déjà de l'odeur d'acétylène qui se produit dans cette expérience. En la répétant, il nous a toujours été facile de démontrer, au moyen du protochlorure de cuivre ammoniacal ou de l'azotate d'argent additionné d'ammoniaque, la production de petites quantités d'acétylène. C'est en opérant dans une éprouvette à pied, ayant environ quatre centimètres de diamètre, et mélangeant deux volumes de gaz oléfiant à un volume et demi de chlore, que nous avons obtenu la production la plus abondante d'acétylure de cuivre. Nous devons ajouter que cette expérience est très-capricieuse, car tantôt on obtient à peine des traces de ce précipité, tantôt on l'obtient en quantité très-notable.

2° Lorsqu'on fait passer le gaz oléfiant à travers un tube chauffé au rouge, il se forme toujours une certaine quantité d'acétylène, comme l'a indiqué M. Berthelot. On pouvait donc prévoir que, lorsqu'un jet de gaz éthylène brûle, une partie, à l'intérieur de la flamme subirait la même décomposition. C'est ce que nous avons pu constater. Au moyen d'un tube mince métallique ou d'un tuyau de terre de pipe, relié à un appareil aspirateur, nous avons puisé du gaz dans l'intérieur d'un jet d'éthylène allumé. Toujours nous avons constaté une production d'acétylène en interposant sur le trajet du gaz aspiré un flacon contenant le réactif cuproso-ammonique.

La même expérience, répétée avec le gaz de l'éclairage, préalablement privé d'acétylène par son passage dans un flacon de Woolf renfermant le réactif cuivreux, a donné le même résultat, comme cela était facile à prévoir.

Comment l'acétylène se forme-t-il dans ce cas? Est-ce par l'action de la chaleur sur l'éthylène ou bien par une combustion imcomplète de celui-ci? Cette double cause ne pourrait-elle pas être invoquée ici? C'est ce que l'expérience laisse dans le doute.

Nous nous permettons d'insister un moment sur ce qui précède. Le gaz de l'éclairage renferme quelques dix millièmes d'acétylène qui lui communiquent l'odeur particulière et désagréable de ce gaz. L'acétylène brûlant avec une flamme très-éclairante et fuligineuse, M. Berthelot a cru pouvoir attribuer à la faible quantité d'acétylène que renferme le gaz de la houille, le rôle très-important de communiquer à celui-ci ses propriétés éclairantes (1); or, il résulte de notre expérience que ce pouvoir éclairant doit dépendre bien plus de l'acétylène qui se produit aux dépens de l'éthylène, que de celui qui existe tout formé dans le gaz de l'éclairage.

Remarques au sujet de la note précédente, par M. BERTHELOT.

Le travail de M. de Wilde m'était resté inconnu. Il résulte de sa note, et je le reconnais volontiers, qu'il a constaté le premier la formation de l'acétylène dans la combustion incomplète *d'un corps particulier, l'éthylène,* mais sans chercher à généraliser cette formation. Ce cas était d'ailleurs facile à prévoir, ainsi que l'auteur le déclare lui-même, puisque l'acétylène est un dérivé régulier de l'éthylène, comme il résulte de mes propres expériences :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Sa production dans la combustion incomplète de l'éthylène ne conduit, à proprement parler, à aucune idée nouvelle, ainsi que M. Stas l'a fait observer dans le Rapport qu'il a publié sur la note de l'auteur. Mais la formation de l'acétylène se présente avec un tout autre caractère lorsqu'elle a lieu aux dépens de la benzine, de la naphtaline et de tous les autres composés organiques. Sans insister d'ailleurs sur la forme saisissante que j'ai donnée à mes démonstrations expérimentales, je revendique comme m'appartenant en propre d'avoir établi cette vérité : « Que la formation de l'acétylène est un phénomène général dans les combustions incomplètes. »

(1) L'auteur m'attribue ici une opinion inexacte. Je m'étais borné à dire que l'acétylène communique au gaz de l'éclairage *une partie* de ses propriétés éclairantes. BERTHELOT.

Action de l'hydrogène sur l'acétylène, sous l'influence du noir de platine, par M. P. DE WILDE,

Professeur de chimie à l'Institut agricole de l'État, à Gembloux (1).

La propriété si curieuse que possèdent le *noir* et la *mousse de platine* de fixer de l'oxygène sur un grand nombre de corps organiques et inorganiques m'a amené à tenter quelques expériences avec le noir de platine. En me fondant sur le pouvoir absorbant de ce corps pour l'hydrogène et en me rappelant qu'au moyen du noir de platine M. Debus était parvenu à transformer l'acide cyanhydrique en méthylamine (2), j'ai pensé qu'il serait peut-être possible d'ajouter de l'hydrogène à beaucoup de composés organiques et notamment à ceux qui, dans ces derniers temps, ont pu subir des additions semblables par des procédés que tous les chimistes connaissent. Mes premières expériences ont porté sur le gaz acétylène, que M. Berthelot a déjà transformé en éthylène par l'action simultanée du zinc et de l'ammoniaque sur l'acétylure de cuivre.

Dans une cloche graduée et placée sur la cuve à mercure, j'ai introduit un volume déterminé d'hydrogène, puis un fragment de noir de platine comprimé, du volume d'un petit pois. Au moment de l'introduction du noir de platine, on remarque une légère absorption et la formation d'un peu de vapeur d'eau en raison de la petite quantité d'oxygène que retenait le noir. Au moyen d'un fil de platine contourné en spirale, on soulève alors le fragment de noir de platine, puis on introduit dans la cloche un volume mesuré d'acétylène. Aussitôt une absorption très-rapide a lieu et au bout d'une demi-heure elle est complète. Des expériences exécutées avec beaucoup de soin me permettent d'affirmer que chaque fois que l'hydrogène est employé en excès, un volume d'acétylène absorbe exactement deux volumes d'hydrogène; l'odeur de l'acétylène disparaît complétement et il est impossible de déceler encore sa présence par le protochlorure de cuivre ammoniacal.

Il semblerait donc qu'il se forme de l'hydrure d'éthyle. En effet

$$\begin{array}{ccccc} Ꞓ^2H^2 & + & 2\,H^2 & = & Ꞓ^2H^6 \\ 2\,\text{vol.} & + & 4\,\text{vol.} & = & 2\,\text{vol.} \end{array}$$

Le gaz ainsi obtenu est privé d'odeur; il brûle avec une flamme éclai-

(1) Extrait des *Bulletins de l'Acad. royale de Belgique*, 2e sér., t. XXI, no 1, (1865).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 200.

rante, n'est absorbable ni par l'acide sulfurique fumant, ni par le brôme. Ce n'est donc pas de l'éthylène. Des analyses eudiométriques me font croire, du reste, que ce gaz renferme réellement $Є^2H^6$. Mais les nombres obtenus ne me paraissent pas suffisamment concluants pour les consigner ici ; il y a donc lieu de procéder à de nouvelles analyses.

Si l'on fait la même expérience avec un ou deux volumes d'hydrogène pour un volume d'acétylène, il paraît se former de l'éthylène; mais je ne veux pas encore conclure définitivement; de nouvelles recherches me paraissent indispensables.

J'ai fait encore quelques essais sur d'autres corps organiques et, dans plusieurs cas, j'ai pu constater une absorption d'hydrogène; mais jusqu'à présent le temps m'a manqué pour déterminer avec certitude la nature des composés qui prennent naissance dans ces réactions.

Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés, par M. BERTHELOT.

— 1re partie. —

J'ai entrepris de nouvelles expériences pour éclaircir la constitution des composés caractéristiques qui résultent de l'action de l'acétylène sur les sels de cuivre et d'argent; j'ai reconnu qu'ils représentent les types d'une nouvelle classe de radicaux métalliques composés. Je viens soumettre aujourd'hui à la Société les premiers résultats de ces recherches, me réservant de les étendre et de les développer. Commençons par les combinaisons cuivreuses.

I. — Les composés obtenus au moyen des sels cuivreux dérivent d'un radical métallique particulier, représenté par la formule $C^4Єu^2H$ (1), et que j'appellerai le *cuprosacétyle*. J'ai préparé l'oxyde, le chlorure, le bromure, l'iodure, le sulfure, le sulfite, etc. de ce radical.

L'*oxyde de cuprosacétyle* répond à la formule $(C^4Єu^2H)O$ (2). On l'obtient en précipitant le chlorure cuivreux ammoniacal par l'acétylène, et en lavant par décantation le précipité avec de l'ammoniaque concentrée, à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'on obtienne un produit exempt de chlore. On termine alors les lavages avec de l'eau distillée. On peut encore dissoudre l'oxychlorure de cuprosacétyle brut (voir

(1) Ou si l'on aime mieux,

$$\left.\begin{matrix} C^4Єu^2H \\ C^4Єu^2H \end{matrix}\right\}.$$

Єu représente ici le radical des protosels de cuivre, Єu = 63,4.

(2) Ou si l'on préfère, $(C^4Єu^2H)^2O^2$.

plus loin) dans l'acide chlorhydrique froid, et verser la liqueur dans l'ammoniaque caustique, puis laver comme ci-dessus.

L'oxyde de cuprosacétyle est un précipité floconneux, rouge brunâtre, décomposable par l'acide chlorhydrique bouillant avec formation d'acétylène et de chlorure cuivreux. Il en est de même de tous les sels qui vont suivre. Les mêmes sels, traités par l'ammoniaque en excès et à plusieurs reprises, finissent par se changer en oxyde de cuprosacétyle.

L'oxyde de cuprosacétyle, mis en contact avec une solution d'acide sulfureux, ou avec l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, et porté à l'ébullition, n'est décomposé que lentement et péniblement. L'acide azotique le détruit en l'oxydant.

Bouilli avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque (1), il en élimine lentement de l'ammoniaque.

Le *chlorure de cuprosacétyle* s'obtient en faisant arriver bulle à bulle l'acétylène dans une solution concentrée de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium. Le gaz est absorbé, la liqueur jaunit, puis donne lieu à un précipité jaune, qui ne tarde pas à devenir cristallin (*chlorure double de cuprosacétyle et de potassium*).

Ce précipité, lavé par décantation avec une solution saturée de chlorure de potassium, change bientôt d'aspect : il devient orangé, pourpre, puis rouge foncé. Ce changement a déjà lieu par places sur les parois de l'éprouvette dans laquelle on opère la réaction de l'acétylène sur le chlorure cuprosopotassique. Lorsque la liqueur employée au lavage (chlorure de potassium) est exempte de sel cuivreux, on termine le lavage à l'eau distillée, jusqu'à ce que la liqueur soit exempte de chlore. Le chlorure de cuprosacétyle est insoluble, d'un rouge plus foncé que l'oxyde, décomposable par l'ammoniaque avec formation d'oxyde, par l'acide chlorhydrique bouillant avec régénération d'acétylène, par l'acide azotique avec reproduction d'acide chlorhydrique, etc.

Le chlorure cuproso-ammonique donne lieu, d'abord, à un *chlorure double de cuprosacétyle et d'ammonium* cristallisé, dont la nuance est plus foncée que celle du sel potassique correspondant.

Ce chlorure double se décompose plus rapidement encore que le chlorure de cuprosacétyle et de potassium. Lavé avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, jusqu'à élimination des

(1) Cette expérience a été faite comparativement avec l'ébullition d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque, laquelle dégage des traces d'ammoniaque. L'oxyde de cuprosacétyle agit d'une manière bien plus marquée.

sels cuivreux solubles, puis avec l'eau distillée, il laisse, comme dernier produit, le chlorure de cuprosacétyle.

L'*oxychlorure de cuprosacétyle* peut être obtenu en précipitant par l'acétylène le chlorure cuivreux acide, saturé par un léger excès d'ammoniaque. On lave le précipité avec l'eau distillée. Le corps désigné sous le nom d'*acétylure cuivreux* est constitué surtout par l'oxychlorure de cuprosacétyle. L'ammoniaque en excès élimine peu à peu le chlore qu'il renferme. Les faits précédents expliquent comment ce précipité, dans les premiers moments, peut contenir du chlore et même de l'ammoniaque, et comment ces substances peuvent être éliminées par les lavages.

Le *bromure de cuprosacétyle* se prépare au moyen de l'acétylène et du bromure cuivreux dissous dans le bromure de potassium. Il se forme d'abord un *bromure double de cuprosacétyle et de potassium,* rouge marron; en même temps la liqueur absorbe 1 ou 2 volumes d'acétylène. Puis l'absorption s'arrête, sans doute en raison de l'action décomposante que tendent à exercer sur le nouveau corps les produits de la transformation du bromure cuprosopotassique; car une semblable réaction met en liberté de l'acide bromhydrique, le cuivre du sel cuivreux venant remplacer l'hydrogène du carbure. Le bromure de cuprosacétyle et de potassium, lavé par décantation avec une solution saturée de bromure de potassium, se change en bromure de cuprosacétyle d'un brun noirâtre. Le lavage est extrêmement long. Lorsque la liqueur est exempte de sel cuivreux, on prolonge encore le lavage avec le bromure de potassium, puis on termine avec l'eau distillée. En traitant l'acétylène par le bromure cuproso-potassique additionné d'ammoniaque, ou bien encore en faisant agir l'ammoniaque sur le bromure de cuprosacétyle, on obtient l'*oxybromure de cuprosacétyle*, d'un rouge foncé, semblable à l'oxychlorure.

L'*iodure de cuprosacétyle* est un magnifique composé rouge vermillon, beaucoup plus stable que les précédents, et qui s'obtient d'une manière analogue, c'est-à-dire au moyen de l'acétylène et de l'iodure cuivreux dissout dans l'iodure de potassium. On lave le sel double qui se sépare avec une solution saturée d'iodure de potassium, puis avec l'eau distillée, etc. L'aspect de l'iodure de cuprosacétyle est celui de l'iodure de mercure, dont il se distingue par son insolubilité dans l'iodure de potassium. Sa formation paraît également précédée par celle d'un *iodure double de cuprosacétyle et de potassium,* jaune orangé. L'acide chlorhydrique bouillant le change en acétylène. J'ai encore obtenu un *oxyiodure* rouge brique.

J'ai aussi préparé un *oxycyanure de cuprosacétyle*, jaune châtain, au moyen de cyanure cuivreux dissous dans l'ammoniaque (1);

Un *sulfite basique de cuprosacétyle*, rouge brique, au moyen du sulfite cuproso-ammonique, avec un léger excès d'ammoniaque, etc.

Ce sel est décomposé par l'acide chlorhydrique avec régénération d'acétylène. L'acide azotique l'oxyde en produisant de l'acide sulfurique. Il n'a pas pris naissance en faisant digérer pendant une heure l'oxyde de cuprosacétyle avec une solution aqueuse d'acide sulfureux.

Le *sulfure de cuprosacétyle* peut être obtenu en agitant l'oxyde avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, en excès, et en faisant digérer. Il y a d'abord attaque; la masse noricit; un peu d'acétylène et de sulfure cuivreux prennent naissance; puis l'action s'arrête. Le sulfure de cuprosacétyle ainsi préparé, est mêlé de sulfure cuivreux; traité par l'acide chlorhydrique bouillant, il dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'acétylène.

Après avoir exécuté les expériences qui précédent sur l'acétylène, les analogies m'ont conduit à faire quelques essais analogues sur l'allylène. Je n'avais à ma disposition que fort peu de ce gaz; aussi je me bornerai à de brèves indications.

L'allylène est absorbé très-abondamment par le chlorure cuproso-potassique; la liqueur jaunit, puis elle dépose un précipité cristallin jaune clair. Ce précipité, lavé par décantation avec une solution de chlorure de potassium, puis avec l'eau distillée, retient une proportion notable de chlore; ce qui semble indiquer l'existence d'un *chlorure de cuprosallyle*.

L'iodure cuivreux dissous dans l'iodure de potassium donne lieu à une réaction pareille, et finalement à un corps jaune renfermant de l'iode (*iodure de cuprosallyle?*). Avec l'iodure cuprosopotassique additionné d'ammoniaque, on voit apparaître un précipité vert pomme, qui se change rapidement en un corps jaune analogue aux précédents. Mais ce corps, bien lavé, ne retient pas d'iode : c'est sans doute l'allylénure cuivreux ordinaire. J'ai vérifié que ce dernier, étant obtenu au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal, ne retient pas de chlore.

Mais revenons aux composés de l'acétylène.

Entre les divers composés acétyliques que je viens de signaler et les sels de protoxyde de cuivre, existe le même parallélisme que l'on a si souvent signalé entre les sels des radicaux métalliques composés et ceux des métaux simples dont ils dérivent.

(1) Le cyanure cuprosopotassique, seul ou additionné d'ammoniaque, n'absorbe pas notablement l'acétylène.

II. — Un parallélisme analogue se retrouve dans l'étude des combinaisons argentiques de l'acétylène. Ces combinaisons se rattachent à un radical spécial, l'*argentacétyle* C^4Ag^2H (1), de formule semblable à celle du cuprosacétyle.

L'*oxyde d'argentacétyle* $(C^4Ag^2H)O$ peut être obtenu en traitant l'acétylène par l'azotate d'argent, ou par divers autres oxysels d'argent dissous dans l'ammoniaque, lavant le précipité avec l'ammoniaque, puis avec l'eau distillée, etc. C'est le composé désigné jusqu'ici sous le nom d'*acétylure d'argent* (2).

Le *chlorure d'argentacétyle* $(C^4Ag^2H)Cl$ s'obtient en dissolvant le chlorure d'argent dans l'ammoniaque, en léger excès, et en faisant agir l'acétylène sur cette liqueur. On lave à l'eau distillée le précipité blanc caséeux, analogue au chlorure d'argent, qui prend naissance. L'acide azotique le décompose à l'ébullition en produisant du chlorure d'argent, sans dissoudre une proportion notable d'argent, en excès par rapport à celle qui est déjà contenue dans le chlorure d'argent régénéré; ce résultat suffirait à lui seul pour établir l'absence d'un oxychlorure. L'acide chlorhydrique bouillant reproduit de l'acétylène. Le chlorure double d'argent et d'ammonium ne dissout pas sensiblement et ne précipite pas l'acétylène.

Le *sulfate d'argentacétyle* s'obtient au moyen du sulfate d'argent légèrement ammoniacal. C'est un précipité d'un blanc grisâtre. L'acide chlorhydrique le décompose en produisant de l'acétylène; l'acide azotique régénère de l'acide sulfurique.

Le *phosphate d'argentacétyle* est un précipité jaune caséeux, qui s'obtient au moyen du phosphate d'argent ammoniacal. On lave à l'eau distillée. L'acide chlorhydrique le décompose en formant de l'acétylène et du chlorure d'argent; l'acide azotique régénère l'acide phosphorique.

Le benzoate d'argent ammoniacal, traité par l'acétylène, a fourni un précipité jaune, qui a blanchi pendant les lavages, et s'est trouvé finalement constitué uniquement par de l'oxyde d'argentacétyle.

Je ne m'étendrai pas longuement sur les conséquences qui résultent des faits que je viens d'exposer. Non-seulement ils fournissent les premiers exemples de radicaux métalliques composés renfermant de l'argent et du cuivre; mais le mode de formation de ces radicaux

(1) Ou bien encore $\left.\begin{matrix} C^4Ag^2H \\ C^4Ag^2H \end{matrix}\right\}$.

(2) M. Max Bérend a déjà signalé la présence des éléments de l'oxyde d'argent dans ce composé.

indique une constitution différente de celle des radicaux déjà connus. Les oxydes de cuprosacétyle et d'argentacétyle se forment comme les bases ammonio-métalliques (sels de platine de Magnus, Gros, Reiset, Raewsky, sels de palladium, de cobalt de M. Frémy, de mercure de M. Millon, prétendus amidures d'or, d'argent, etc.), tous corps dans lesquels une partie de l'hydrogène de l'hydrure d'azote est remplacé par un métal par suite de l'action directe d'un hydrure sur un sel métallique. Ces nouveaux oxydes représentent en quelque sorte les analogues de l'oxyde d'ammonium, constitué par l'union de l'ammoniaque avec les éléments de l'eau, comme le prouvent les formules suivantes, destinées à mettre en évidence les analogies de l'ammoniaque avec l'acétylène et celles de l'oxyde d'ammonium avec les nouveaux oxydes :

AzH^3	C^4H^2	$C^4ꞒuH.$	C^4AgH (1) ;
$(AzH^4)O$	»	$(C^4ꞒuH,Ꞓu)O$	$(C^4AgH,Ag)O$ (2) ;

tandis que les alcalis organiques dérivent de l'ammoniaque et de l'ammonium, c'est-à-dire de l'hydrure d'azote envisagé comme type fondamental, par substitution d'un radical organique à l'hydrogène :

$(C^4H^5)^3Az$	AzH^3
$(C^4H^5)^4Az$	AzH^3,H ;

tandis que les radicaux métalliques composés connus jusqu'à ce jour doivent être rattachés par une substitution semblable aux hydrures métalliques :

Telluréthyle	$(C^4H^5)^2Te^2$	H^2Te^2 ;
Arsénéthyle	$(C^4H^5)^3As$	H^3As ;
Phosphéthyle	$(C^4H^5)^2Ph$	H^2Ph ;
Cacodyle	$(C^2H^3)^2As$	H^2As ;

(1) On peut encore écrire : $C^4Ꞓu^2$ et $(C^4Ꞓu^2,H)O$; C^4Ag^2 et $(C^4Ag^2,H)O$.

(2) C^4AgH et $C^4ꞒuH$ étant comparés à AzH^3, $(C^4AgH,Ag)O$ et $(C^4ꞒuH,Ꞓu)O$ sont comparables à la base de Reiset $(AzH^3,Pt)O$.

Divers faits me portent à admettre l'existence de plusieurs séries acétylmétalliques, celle par exemple d'un oxyde $[(C^4AgH)^2Ag]O$ comparable à la base $[(AzH^3)^2Pt]O$, c'est-à-dire $[C^4AgH(C^4AgHAg)]O$ comparable à $[AzH^3(AzH^3Pt)]O$.

Ces faits se rapportent à la réaction exercée par un excès d'acétylène, et, dans certains cas, à la réaction d'un excès d'ammoniaque sur les sels argentiques, dont ce réactif tend à séparer de l'oxyde (ou du chlorure) d'argent. Je les trouve appuyés par l'analyse d'un composé obtenu par M. Max Berend,

$$C^8Br^3Ag^3,4H^2O^2,$$

lequel me paraît devoir être représenté par la formule :

$$[C^4AgBr(C^4AgBr,Ag)]Br.$$

au contraire, les nouveaux radicaux dérivent d'un hydrocarbure par la substitution métallique du cuivre ou de l'argent à l'hydrogène :

Cuprosacétyle	$(C^4\text{Gu}H, \text{Gu})^2$
Argentacétyle	$(C^4AgH, Ag)^2$
Acétyle	$(C^4H^2, H)^2$.

Ce sont les types d'une nouvelle classe de radicaux métalliques, dérivés des carbures d'hydrogène et autres composés organiques, et qui me paraissent devoir se multiplier, par l'introduction des divers métaux à la place de l'hydrogène, tant dans l'acétylène que dans la molécule d'autres carbures d'hydrogène.

Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés, par M. BERTHELOT.

— 2e partie. —

I. Les sels cuivreux ou argentiques ne sont pas les seuls qui puissent réagir sur l'acétylène, en formant des radicaux acétylmétalliques; j'ai observé la même propriété avec divers autres sels, et spécialement avec les sels dérivés des protoxydes métalliques. Tels sont, en particulier, les sels aureux et chromeux.

En effet, l'hyposulfite double de soude et d'or, mélangé d'ammoniaque, agit sur l'acétylène (en l'absence absolue du mercure); j'ai observé que la liqueur se trouble bientôt et dépose des flocons jaunes très-abondants. Cependant l'action se ralentit rapidement; même au bout de plusieurs heures, et de plusieurs jours, elle demeure très-incomplète, un grand excès d'acétylène et d'hyposulfite double se trouvant en présence. Il se forme probablement quelque produit qui arrête la réaction; car l'acétylène excédant renouvelle son action sur un hyposulfite inaltéré, tandis que l'hyposulfite altéré n'agit plus que très-lentement sur un nouvel échantillon d'acétylène. Le précipité recueilli, lavé et séché, détone au plus léger contact d'un corps dur, avec une forte explosion et une grande flamme; il laisse un mélange de charbon et d'or métallique; je n'ai pas vérifié s'il contenait de l'azote. Je n'ai pas réussi à régénérer l'acétylène au moyen de ce nouveau composé. Cependant je le regarde comme un *oxyde d'aurosacétyle*.

Parmi les sels métalliques dont j'ai essayé la réaction sur l'acétylène, je signalerai encore le sulfate de protoxyde de chrome. On sait, d'après les recherches de M. Péligot, avec quelle avidité ce sel absorbe l'oxygène et le bioxyde d'azote. J'ai constaté que la liqueur bleue, obtenue en mêlant le sulfate de protoxyde de chrome, l'ammoniaque et

le chlorhydrate d'ammoniaque, absorbe également l'acétylène en forte proportion. En même temps cette liqueur se décolore presque complétement, en gardant seulement une teinte jaune rougeâtre. Si elle est concentrée, il y a formation immédiate d'un précipité rose violacé; si elle est étendue, elle demeure transparente. Dans tous les cas, elle ne tarde pas à changer de nouveau de couleur, et à prendre une teinte rosée, qui indique la suroxydation du chrome; un nouveau précipité se forme en même temps et un gaz se dégage, c'est de l'éthylène. Cette oxydation est déterminée par la présence de l'acétylène; car la liqueur bleue primitive subsiste beaucoup plus longtemps intacte dans les mêmes conditions. En résumé, il paraît se former d'abord un *oxyde de chromosacétyle*, lequel décompose l'eau presque aussitôt par affinité complexe, l'oxyde de chrome prenant l'oxygène, tandis que l'acétylène s'empare de l'hydrogène.

Le résultat total de ces réactions peut être représenté par l'équation suivante :

$$2Cr^2O^2 + C^4H^2 + H^2O^2 = 2Cr^2O^3 + C^4H^4.$$

Le sel chromeux n'absorbe l'acétylène que lorsqu'il est en solution alcaline. Ce même sel n'agit ni sur l'oxyde de carbone, ni sur l'éthylène. Son action sur l'acétylène est d'ailleurs spéciale, car les sulfates ferreux, manganeux, cobalteux, nickeleux, le chlorure stanneux et analogues, dissous dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, n'absorbent pas l'acétylène autrement que l'eau pure, du moins à la température ordinaire. Le carbonate de thallium, additionné d'ammoniaque, donne quelques indices de réaction.

Je pense qu'il doit être possible d'obtenir des combinaisons acétyliques dérivées de ces divers oxydes métalliques, ainsi que des sels platineux, palladeux, uraneux, etc. Tant que cette propriété était limitée aux sels cuivreux et argentiques, elle pouvait sembler exceptionnelle, à un titre d'autant plus vraisemblable que plusieurs sels cuivreux et argentiques sont isomorphes (1). Mais les faits relatifs aux protoxydes d'or et de chrome conduisent à généraliser la théorie.

II. Dès à présent je puis citer à l'appui de ces considérations les ob-

(1) J'ai indiqué comment les nouveaux radicaux peuvent être dérivés de l'acétylène, envisagé comme comparable à l'ammoniaque. Je crois devoir signaler ici la contre-partie de cette dérivation, c'est-à-dire les formules qui rattachent les nouveaux oxydes aux protoxydes métalliques correspondants.

En effet, l'oxyde de cuprosacétyle peut être dérivé de l'oxyde cuivreux, par la substitution à l'oxygène d'un résidu hydrocarboné

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓu,O}\\ \text{Ꞓu,O}\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\text{ꞒuO}\\ \text{Ꞓu}(C^4H)\end{matrix}\right\}$$

servations suivantes relatives à l'allylène C^6H^4, c'est-à-dire à l'homologue le plus voisin de l'acétylène.

Dans la première partie de ce Mémoire j'ai indiqué quelques faits qui conduisent à admettre l'existence d'un *chlorure* et d'un *iodure de cuprosallyle.* Ces composés s'obtiennent en faisant agir l'allylène sur le chlorure cuprosopotassique et sur l'iodure cuprosopotassique. Ils sont moins stables que les chlorure et iodure de cuprosacétyle. En effet, si l'on ajoute à la solution d'iodure cuprosopotassique un peu d'ammoniaque, le précipité jaune que l'allylène y produit est exempt d'iode et paraît identique avec l'allylénure cuivreux ordinaire (2).

On sait que l'allylène agit également sur les sels d'argent dissous dans l'ammoniaque. En faisant passer un courant d'allylène à travers le chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque, j'ai obtenu un *chlorure d'argentallyle*, sous la forme d'un précipité floconneux, blanc, et qui prend une teinte rosée sous l'influence de la lumière. Il répond à la formule :

$$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl,$$

comparable à celle de la seconde série acétylmétallique :

$$[C^4HAg(C^4HAg^2)]O,$$

ou à celle de l'une des bases de Reiset :

$$[AzH^3(AzH^3Pt]O,$$

ou enfin, à l'oxyde d'argent ammoniacal dans les sels :

$$[AzH^3(AzH^3Ag)]O.$$

L'acide chlorhydrique le change en allylène et chlorure d'argent :

$$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl + 2HCl = 2C^6H^4 + 3AgCl.$$

L'acide azotique l'oxyde, en produisant du chlorure d'argent et de l'azotate d'argent, en proportion relative telle, que l'argent ainsi dissous étant précipité par l'acide chlorhydrique, fournit une nouvelle quantité de chlorure d'argent double de la première.

Je n'ai pas réussi à isoler les oxydes d'argentallyle. On sait, d'après les analyses de M. Liebermann, que le précipité formé par l'al-

De même l'oxyde d'argentacétyle :

$$\left.\begin{matrix}AgO\\AgO\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}AgO\\Ag(C^4H)\end{matrix}\right\}$$

Ces formules mettent en lumière certaines analogies qui ressortent moins directement des formules que j'ai déjà données. (*Voir encore page* 191.)

(2) J'ai vérifié l'absence de chlore dans ce dernier.

lylène dans l'azotate d'argent ammoniacal répond à la formule C^6H^3Ag, c'est-à-dire qu'il possède une constitution bien différente de l'oxyde d'argentacétyle (C^4HAg,Ag)O. Il diffère de l'oxyde d'argentallyle (C^6H^3Ag,Ag)O (1), par les éléments de l'oxyde d'argent, ces derniers éléments étant éliminés par l'action de l'ammoniaque lors de la formation du précipité. Cependant un oxyde d'argentallyle paraît exister, pendant quelques instants, sous la forme d'un précipité jaune qui se produit d'abord dans la réaction de l'allylène sur l'azotate d'argent ammoniacal. Mais ce composé blanchit rapidement, dès qu'il est agité avec un excès de l'eau-mère, en même temps qu'il prend la composition de l'argentallylène. Tous ces faits sont faciles à comprendre, en se reportant à l'assimilation que j'ai établie entre l'ammoniaque et l'acétylène ;

Ammoniaque	AzH^3	C^4H^2 et C^6H^4	C^4HAg	C^6H^3Ag
Oxyde d'ammonium	(AzH^3H)O		(C^4HAg,Ag)O	(C^6H^3Ag,Ag)O.

L'oxyde d'argentallyle, moins stable que l'oxyde d'argentacétyle, et comparable à l'oxyde d'ammonium sous ce rapport, se dédoublerait en oxyde d'argent, comparable à l'eau, et argentallylène, comparable à l'ammoniaque :

$$(AzH^3,H)O = AzH^3 + HO;$$
$$(C^6H^3Ag,Ag)O = C^6H^3Ag + AgO.$$

Si l'argentallylène est réellement comparable à l'ammoniaque, il doit pouvoir former des sels en réagissant sur certaines solutions métalliques. J'ai tenté quelques essais dans cette direction. En faisant digérer l'argentallylène dans une dissolution neutre, aussi concentrée que possible, de sulfate d'argent dans le sulfate d'ammoniaque, on voit le premier corps changer d'aspect et devenir grenu et cristallin. On lave le produit avec de grandes quantités d'eau par décantation. Au bout de quelques lavages, il se change en partie en un sous-sel jaune cristallin, analogue au turbith minéral (2). On continue les lavages jusqu'à ce que la liqueur obtenue, en délayant le précipité dans l'eau et décantant presque immédiatement, ne renferme plus que des traces à peine appréciables de sulfate, bien différentes de la quantité que fournirait le sulfate d'argent délayé dans l'eau dans les mêmes conditions. A ce moment, le corps obtenu est constitué surtout par du sulfate d'argentallyle. Mais ce corps est peu stable; digéré avec l'eau, il lui

(1) Ou [$C^6H^3Ag(C^6H^3Ag,Ag)$]O, dans la 2e série.

(2) Le sulfate d'argent pur n'est pas décomposé par les lavages ou la dilution.

cède continuellement du sulfate d'argent. L'ammoniaque le décompose immédiatement, en reproduisant du sulfate d'argent et de l'argent-allylène. En admettant une composition analogue au chlorure, ces réactions s'expliquent aisément :

$$SO^3\,[C^6H^3Ag(C^6H^3AgAg)]O = SO^3,AgO + 2C^6H^3Ag.$$

La pureté de ce sel m'a paru trop incertaine pour rendre une analyse utile, mais son existence même ne me semble pas douteuse.

L'argent-allylène, mis en digestion avec le chlorure d'argent, dissous dans le chlorhydrate d'ammoniaque, change également d'aspect. Mais le précipité qui subsiste se dissout complétement dans la solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque employée à le laver, circonstance qui m'a empêché de l'étudier. Elle s'explique, parce que l'argent-allylène se dissout à froid dans une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque. En étendant d'eau la dissolution, il se précipite du chlorure d'argent pur. La même réaction s'opère immédiatement lorsqu'on fait bouillir l'argentallylène avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque; il se change en allylène, qui se dégage, et en chlorure d'argent, qui se dissout et que l'eau précipite :

$$C^6H^3Ag + AzH^3HCl = C^6H^4 + AgCl + AzH^3.$$

Je regarde comme probable que la décomposition précédente est précédée par la formation d'un chlorure d'argentallyle peu stable. En effet, le chlorure d'argentacétyle, bouilli avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, se décompose d'une manière analogue, quoique beaucoup plus lentement, en reproduisant de l'acétylène et du chlorure d'argent :

$$(C^4HAg.Ag)Cl + AzH^3HCl = C^4H^2 + 2AgCl + AzH^3.$$

Tous ces faits concourent à établir le parallélisme des réactions de l'allylène et de l'acétylène à l'égard des solutions métalliques. Seulement les oxydes, les chlorures, les sels, en un mot, des radicaux allylmétalliques se dédoublent beaucoup plus aisément que les sels correspondants des radicaux acétylmétalliques. Il se passe ici quelque chose d'analogue aux réactions des alcalis hydrogénés, qui jouent le rôle de bases faibles, comparées aux réactions des alcalis énergiques.

Voici encore diverses observations à l'appui des idées précédentes. L'allylène, mis en présence de l'hyposulfite de soude et d'or, dissous dans l'ammoniaque, ne réagit sur ce sel que beaucoup plus lentement que l'acétylène; cependant, au bout de quelques jours, il forme un précipité analogue, quoique beaucoup moins abondant. Enfin l'analogie

entre l'acétylène et l'allylène se poursuit à l'égard des protosels de chrome. En effet, l'allylène est absorbé, comme l'acétylène, par le sulfate chromeux dissous dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque. La liqueur ne tarde pas à changer de couleur; puis l'oxyde de chrome se suroxyde et se précipite, tandis qu'il se dégage du propylène :

$$2Cr^2O^2 + C^6H^4 + H^2O^2 = C^6H^6 + 2Cr^2O^3.$$

III. Pour terminer l'exposé de cette série d'expériences, il me reste à parler de la réaction des métaux alcalins sur l'acétylène et sur l'allylène. En effet, j'ai pensé que des corps analogues aux nouvelles combinaisons métalliques, obtenues par la réaction du carbure d'hydrogène sur les solutions salines, pourraient être préparés par la réaction directe des métaux alcalins eux-mêmes.

Voici les faits que j'ai observés.

On peut opérer la réaction dans deux conditions bien différentes : à une douce chaleur, ou bien au rouge sombre.

1° A une douce chaleur : dans une cloche courbe remplie d'acétylène, on introduit un petit fragment de sodium, avec les précautions indiquées par Gay-Lussac et Thénard dans leurs recherches sur l'ammoniaque, et on chauffe doucement avec une lampe à alcool. Le sodium fond, se gonfle, et se couvre d'une croûte blanchâtre qui noircit sur les bords. En même temps, l'acétylène est absorbé rapidement. On cesse l'opération au bout de quelques minutes, avant que la totalité de l'acétylène ait disparu. La portion absorbée se trouve remplacée par un volume gazeux moitié moindre environ, et formé d'hydrogène mélangé avec un peu d'éthylène et d'hydrure d'éthylène.

La réaction principale qui s'est produite ici répond à l'équation suivante :

$$C^4H^2 + Na = C^4HNa + H.$$

Mais l'hydrogène naissant, produit par cette réaction, s'unit avec une petite portion de l'acétylène, pour constituer de l'éthylène :

$$C^4H^2 + 2\,H = C^4H^4;$$

c'est-à-dire

$$3\,C^4H^2 + 2\,Na = 2\,C^4HNa + C^4H^4,$$

et de l'hydrure d'éthylène

$$C^4H^2 + 2\,H^2 = C^4H^6,$$

c'est-à dire :

$$5C^4H^2 + 4Na = 4C^4HNa + C^4H^6.$$

En raison de ces réactions secondaires, le rapport de 2 : 1, entre

l'acétylène et l'hydrogène qui en résulte, ne s'observe pas très-exactement.

L'acétylure de sodium formé dans cette réaction, traité par l'eau, reproduit de l'acétylène.

2° Au rouge sombre, le sodium réagit sur l'acétylène et le détruit, avec formation d'une matière noire et charbonneuse. Le volume du gaz ne change pas sensiblement pendant cette opération, et ce gaz est constitué surtout par de l'hydrogène :

$$C^4H^2 + 2Na = C^4Na^2 + H^2.$$

On a traité par l'eau le produit de la réaction, et il a dégagé un volume d'acétylène égal aux trois quarts de l'acétylène absorbé d'abord. La différence est due à deux causes : au changement d'une partie de l'acétylène en éthylène, et à la destruction complète d'une partie du gaz, avec mise à nu de carbone, qui se retrouve en nature après la réaction de l'eau.

Ces faits viennent à l'appui du parallélisme que j'ai signalé entre les réactions de l'acétylène et celles de l'ammoniaque. Car l'ammoniaque traitée par le potassium et le sodium se comporte d'une manière tout à fait analogue, en produisant d'abord un amidure AzH^2Na, comparable au premier acétylure C^4HNa ; puis un azoture, avec substitution complète, $AzNa^3$, comparable au second acétylure C^4Na^2.

C'est, je crois, le premier exemple d'un carbure d'hydrogène libre et attaquable par les métaux alcalins à basse température.

Le gaz des marais C^2H^4, et le gaz oléfiant C^4H^4, chauffés doucement avec le sodium, n'éprouvent pas d'attaque sensible (1).

Les réactions du potassium sont beaucoup plus énergiques.

En effet, ce métal, fondu à une douce chaleur dans une atmosphère d'acétylène, s'enflamme avec explosion en donnant naissance à un acétylure. L'acétylure ainsi obtenu est mêlé de charbon. L'eau le décompose violemment en reproduisant de l'acétylène.

(1) Cependant le gaz oléfiant donne quelques indices de décomposition, mais beaucoup moins marqués qu'avec le potassium.— Dans tous les cas, il faut tenir compte de la cause d'erreur suivante : le sodium chauffé, même dans l'hydrogène, donne presque toujours naissance à une trace de matière noire, et reproduit par l'action consécutive de l'eau une trace non mesurable d'acétylène. — Le sodium qui n'a pas été chauffé n'en manifeste pas, à moins d'opérer sur des poids beaucoup plus forts.

Cette réaction est due à la production d'une trace impondérable de carbonate de soude à la surface du sodium, pendant les manipulations opérées au contact de l'air. Ce carbonate est décomposé par l'excès de sodium avec formation de divers corps, parmi lesquels figure l'acétylure de sodium.

Le même composé prend naissance dans la réaction au rouge sombre, du potassium sur l'éthylène :

$$C^4H^4 + K^2 = C^4K^2 + 2H^2.$$

Mais cette réaction s'arrête presque aussitôt, et ne détruit qu'une faible proportion d'éthylène. Elle n'a pas lieu à une douce chaleur.

Des acétylures se rencontrent également parmi les produits complexes de la réaction des métaux alcalins sur l'oxyde de carbone et sur les carbonates alcalins.

Le potassium lui-même, tel qu'il existe dans le commerce, contient des traces d'acétylène.

J'ai fait réagir divers autres métaux sur l'acétylène, en les chauffant au rouge sombre dans une atmosphère de ce gaz. Sans entrer dans de longs détails, il suffira de dire que le magnésium commence à attaquer le carbure en formant de l'hydrogène et un acétylure, décomposable à son tour par l'eau avec reproduction d'acétylène.

La plupart des métaux (aluminium, cadmium, cuivre, thallium, platine, etc.) n'ont pas formé de composé spécial, ni exercé une action notablement différente de celle de la chaleur seule. L'acétylène, en effet, chauffé au rouge sombre dans les mêmes conditions, éprouve un commencement de décomposition, avec formation de naphtaline et autres carbures goudronneux : la presque totalité du gaz résiste cependant. L'action des métaux est à peu près la même, si ce n'est que plusieurs d'entre eux donnent lieu en outre à une trace de charbon.

Le fer exerce une réaction très-différente. Il détermine la décomposition presque complète de l'acétylène, au rouge sombre; de là résultent, d'une part, du charbon et de l'hydrogène, dont le volume a été trouvé voisin de la moitié de celui de l'acétylène détruit, et, d'autre part, des carbures liquides empyreumatiques, qui paraissent différents de ceux que produisent les autres métaux. Après cette opération, le fer, traité par un acide, ne dégage pas d'acétylène.

J'ai répété les mêmes essais, comme la chose était indiquée, avec l'allylène.

Ce carbure, chauffé doucement avec le sodium, éprouve une attaque partielle, avec formation d'un peu de matière charbonneuse et accroissement du volume gazeux. Il se forme par là de l'hydrogène, du carbone, et de l'acétylure de sodium (1) :

$$C^6H^4 + 2Na = C^4Na^2 + C^2 + 2H^2.$$

(1) Un peu de propylène prend naissance au même moment, par une réaction secondaire : $C^6H^4 + H^2 = C^6H^6$.

En traitant par l'eau le produit solide de la réaction, on dégage de l'acétylène exempt d'allylène.

Ces faits prouvent que l'allylène, dans les conditions indiquées, ne produit pas d'allylénure alcalin, comparable aux acétylures. Mais il est décomposé, en reproduisant l'acétylène, c'est-à-dire le carbure homologue plus simple, qui peut être regardé comme le générateur théorique de l'allylène :

$$C^6H^4 = C^4H^2 + C^2H^2.$$

Les faits que je viens d'exposer indiquent l'existence de trois séries de composés acétylmétalliques, les uns obtenus par substitution,

C^4H^2		C^6H^4
C^4HNa	C^4HAg	C^6H^3Ag
C^4Na^2		

les autres par substitution et addition simultanée (1),

$C^4HAg,AgCl$	$C^6H^3Ag(C^6H^3Ag,Ag)Cl,$
C^4HAg,AgO	
C^4HGu,GuO	

Les premiers peuvent être assimilés à l'ammoniaque, et les seconds au chlorhydrate d'ammoniaque ou à l'oxyde d'ammonium, relation qui traduit non-seulement leurs formules, mais l'analogie des combinaisons acétylmétalliques avec les combinaisons ammoniométalliques.

La formation des nouveaux radicaux et de leurs sels répond d'ailleurs au caractère incomplet de l'acétylène et de l'allylène. De même que ces carbures peuvent fixer de l'hydrogène ou des hydracides :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^2H^2, \qquad C^4H^2 + HCl = C^4H^2,HCl,$$

de même leurs dérivés métalliques peuvent fixer 1 molécule d'oxyde ou de chlorure en constituant un groupement nouveau :

$$C^4HAg + AgCl = C^4HAg,AgCl.$$

A un autre point de vue, on peut également être frappé de cette circonstance que l'acétylène réagit surtout sur les protosels des métaux peroxydables, cuivre, or, chrome et même argent, comme si le nouveau groupement acétylmétallique venait combler le vide que l'on

(1) On pourrait encore les dériver des acétylures bimétalliques, par addition d'eau ou d'hydracide,

C^4Ag^2,HO
$C^4Ag^2,HCl.$
$C^4Gu^2,HO.$

deut concevoir dans ces protosels, et tenir la même place que l'oxygène pourrait occuper :

$$\text{-Gu}O + O = \text{-Gu}O,O$$
$$\text{-Gu}O + (C^4H\text{-Gu}) = \text{-Gu}O(C^4H\text{-Gu}).$$

Une dernière remarque, qui me paraît d'une grande importance au point de vue des théories moléculaires, est la suivante : l'acétylènefournit un exemple expérimental frappant du passage du type salin au type éthéré, dans la suite symétrique de ses composés.

En effet, tandis que le type hydrogéné, c'est-à-dire l'acétylène, C^4H^2, s'unit à l'eau et aux hydracides pour former un alcool et des éthers

$$C^4H^2 + HCl = C^4H^2(HCl)$$
$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^2(2HI)$$
$$C^4H^2 + H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)$$

le même type, modifié par substitution métallique, C^4HAg, s'unit aux oxydes, aux chlorures, etc , pour former une base et des composés salins véritables :

$$C^4HAg,AgO;$$
$$C^4HAg,AgCl.$$

A ce point de vue, c'est un exemple intéressant du passage des fonctions de la chimie minérale à celles qui caractérisent la chimie organique.

Nouvelles contributions à l'histoire de l'acétylène,
par M. BERTHELOT.

1. J'ai fait quelques expériences afin de reconnaître la limite de la sensibilité du chlorure cuivreux ammoniacal à l'égard de l'acétylène.

Dans une éprouvette, j'ai introduit 50 centimètres cubes d'hydrogène contenant un millième d'acétylène, puis une seule goutte du réactif. Il s'est recouvert presque aussitôt d'une pellicule rouge caractéristique. La proportion de l'acétylène ainsi accusée est égale à un vingtième de milligramme.

On peut accuser de la même manière l'acétylène dans 50 centimètres cubes d'hydrogène renfermant un dix millième de ce gaz. Le précipité ne tarde pas à apparaître sous la forme de flocons rougeâtres flottant dans la gouttelette. C'est une sensibilité de *un deux centième de milligramme.*

Cinquante centimètres cubes d'air renfermant un millième d'acétylène, c'est-à-dire un vingtième de milligramme, donnent également

lieu au précipité, et la réaction peut être manifestée encore plus loin, au moins jusqu'au centième de milligramme. Cette expérience prouve que l'acétylène est absorbé plus rapidement que l'oxygène par le réactif. Du reste, le précipité formé d'abord en présence de l'air, dans ces conditions, ne tarde pas à disparaître par l'effet de l'oxydation consécutive.

2. En effet, le bioxyde de cuivre dissous dans l'ammoniaque absorbe lentement l'acétylène, en formant un peu d'acétylure cuivreux, mêlé d'un produit charbonneux, le tout adhérant, sous forme d'une couche miroitante, aux parois du vase, tandis que la presque totalité du gaz est brûlée. Cette réaction pourrait, sans doute, être utilisée pour séparer de l'acétylène des carbures gazeux analogues. Elle prouve, dans tous les cas, la nécessité d'employer, pour recueillir l'acétylène, un réactif aussi peu chargé que possible de bioxyde, et surtout la nécessité de séparer rapidement l'acétylure cuivreux de l'excès du réactif, lorsqu'on lave ce précipité au contact de l'air.

3. Le chlorure cuivreux dissous dans l'ammoniaque, et le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique, puis sursaturé d'ammoniaque, précipitent également bien, et avec la même sensibilité, l'acétylène. Mais l'action de ces deux réactifs n'est pas identique à l'égard de l'allylène.

L'allylène, en effet, est absorbé, comme on sait, par le chlorure cuivreux ammoniacal, avec formation d'allylénure cuivreux, jaune et caractéristique. Au contraire, le chlorure cuivreux ammoniacal chargé de chlorhydrate d'ammoniaque, tel qu'on l'obtient par le procédé ci-dessus, absorbe l'allylène sans donner lieu à aucun précipité. J'ai fait diverses expériences pour établir la cause de cette différence.

L'ammoniaque caustique en grand excès ne dissout pas l'allylénure cuivreux récemment précipité.

Une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque ne le dissout pas, du moins en totalité.

Il se dissout immédiatement dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'allylénure cuivreux se dissout également dans une grande quantité d'une solution de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium ou dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

C'est ici le lieu de faire remarquer que l'allylène est absorbé abondamment par les deux solutions précédentes, en formant un précipité jaune, soluble dans un excès du réactif.

Les faits précédents expliquent surabondamment la solubilité, facile

à constater, de l'allylénure cuivreux dans le chlorure cuivreux ammoniacal, chargé de chlorhydrate d'ammoniaque.

J'ai soumis l'acétylure cuivreux aux mêmes épreuves. Ce composé, récemment précipité, est insoluble dans l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque. Cependant un mélange des deux liqueurs, employées en quantités énormes, finit par le dissoudre. De même, les chlorures cuprosopotassique et cuprosoammonique ne le dissolvent que s'ils sont employés en proportions très-considérables.

J'ai parlé ailleurs des précipités que l'acétylène pur forme avec ces derniers réactifs. Le précipité produit dans l'iodure cuprosopotassique est également caractéristique.

En résumé, on voit que l'action du chlorure cuivreux ammoniacal, mêlé de chlorhydrate d'ammoniaque, permet de distinguer l'acétylène de l'allylène.

4. J'ai tiré parti de l'action du chlorure cuivreux ammoniacal, renfermant du chlorhydrate d'ammoniaque, pour constater la formation d'une trace d'acétylène dans la réaction ordinaire, à l'aide de laquelle on donne naissance à l'allylène : je veux parler de la décomposition du bromure de propylène (préparé avec l'éther allyl-iodhydrique), par une solution alcoolique de potasse.

Cette formation résulte probablement de la décomposition de quelque éther mixte, laquelle déterminerait un échange entre l'hydrogène de la molécule éthylique, dérivée de l'alcool, et la molécule allylique, dérivée du bromure de propylène. C'est une nouvelle preuve de la complexité des réactions produites par une solution alcoolique de potasse.

5. Un autre caractère distinctif non moins important des deux gaz peut être tiré de l'action de l'acide sulfurique concentré. En effet, ce réactif absorbe immédiatement l'allylène en grande abondance, tandis qu'il n'absorbe l'acétylène que très-lentement et avec le concours d'une agitation extrêmement prolongée. C'est précisément la même différence qui existe entre l'éthylène et le propylène.

Action de quelques sels de protoxydes sur divers gaz, par M. BERTHELOT.

Je crois utile de résumer ici les observations que j'ai faites à cet égard.

1. Le chlorure cuivreux ammoniacal absorbe immédiatement l'oxygène, l'oxyde de carbone, l'acétylène, l'éthylène, l'allylène, le pro-

pylène (faiblement); mais il n'agit pas *immédiatement* sur le bioxyde d'azote.

2. Le sulfate ferreux, dissous dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, absorbe rapidement, comme on sait, l'oxygène et le bioxyde d'azote. J'ai vérifié qu'il n'exerce pas d'action spéciale sur l'acétylène, ni sur l'allylène, ni sur l'éthylène, ni sur le propylène, ni sur l'oxyde de carbone.

3. Enfin, le sulfate chromeux, dissous dans le même mélange, absorbe l'oxygène, le bioxyde d'azote, l'acétylène, l'allylène, mais n'agit pas sur l'oxyde de carbone, l'éthylène et le propylène.

Sur la réaction de l'acide borique sur la curcumine, par M. E. SCHLUMBERGER.

La propriété remarquable de l'acide borique, de faire virer le papier de curcuma au rouge en présence d'un acide énergique, est utilisée depuis longtemps par les chimistes comme l'une des réactions les plus sensibles et les plus caractéristiques de l'acide borique, et d'autant plus précieuse que l'acide dont il s'agit est l'un des plus difficiles à caractériser nettement.

Cette réaction de l'acide borique sur la matière colorante du curcuma a quelquefois été confondue avec celle des bases alcalines sur cette substance; on a même rapproché ce fait de la faible acidité de l'acide borique et l'on a présenté cette propriété comme le rapprochant plutôt des bases.

Il suffit cependant de comparer avec quelque attention ce qui se passe dans chacune des deux réactions pour constater qu'il n'existe entre elles aucune espèce d'analogie; déjà le seul fait que la réaction de l'acide borique n'est réellement bien tranchée qu'en présence des acides énergiques, les distingue très-nettement; cette déduction se trouve confirmée par la nature toute différente des colorations produites et des phénomènes qui les accompagnent.

Lorsqu'on fait une tache avec une solution alcaline sur un papier de curcuma, on voit se former aussitôt une coloration rouge de sang très-foncé, qui passe rapidement au brun foncé en perdant tout reflet rouge. Si l'on traite ensuite la tache par l'eau acidulée, la coloration brune s'éclaircit de nouveau, et, lorsque le contact avec l'alcali n'a pas été trop prolongé, le papier revient presque à sa teinte jaune primitive; mais dans le cas d'un contact plus long, on n'obtient plus qu'une teinte olivâtre sale. On a donc ici une combinaison fortement colorée qui se forme entre la curcumine et l'alcali, combinaison qui

est détruite immédiatement par l'intervention d'un acide et qui, comme la plupart des combinaisons de ce genre, se modifie rapidement au contact de l'air en absorbant de l'oxygène. Tous ces phénomènes ne présentent rien de bien particulier et sont communs, jusqu'à un certain point, à la plupart des matières colorantes jaunes naturelles; la curcumine les présente seulement à un plus haut degré et est devenue, pour cette raison, typique pour les chimistes.

Avec l'acide borique, les choses se passent tout autrement.

Un papier de curcuma, mouillé avec une solution d'acide borique pur, passe rapidement à une teinte orangé vif, sans reflet rougeâtre; cette coloration persiste ensuite sans se modifier, même si l'on vient à laver la tache avec de l'eau froide.

Mais si l'on fait intervenir un acide énergique en même temps que l'acide borique, la réaction devient encore plus sensible; ainsi, en opérant avec une solution d'acide borique additionnée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, le papier prend une coloration beaucoup plus rougeâtre, qui ne tarde même pas à devenir pourprée en perdant tout reflet jaune, surtout si l'on fait sécher le papier ainsi imprégné de la dissolution acide. Si l'on vient ensuite à laver le papier et à le traiter par une solution alcaline, d'ammoniaque ou de soude, par exemple, on voit, lorsque l'action de l'acide borique a été complète, se développer une belle couleur bleue, très-fugace, il est vrai, car elle ne tarde pas à passer au gris sale.

Je dois dire ici que, postérieurement à mes observations, j'ai trouvé que Gerhardt mentionne dans son ouvrage la coloration bleue du papier de curcuma; mais il n'a cherché à en tirer aucune espèce de déduction.

Quoi qu'il en soit, il m'a semblé qu'il ne serait pas sans intérêt d'étudier les réactions que paraît révéler cette série assez curieuse de colorations.

Ces prévisions se sont réalisées, car mes recherches m'ont conduit à la découverte d'une nouvelle substance, dérivée du principe jaune du curcuma par la réaction de l'acide borique, et dont le caractère le plus saillant est sa belle couleur rose ainsi que la coloration bleu franc de ses combinaisons métalliques. C'est pour rappeler cette propriété caractéristique, de pouvoir passer avec la plus grande facilité et sans aucune transition du rose au bleu, et réciproquement, que je propose de donner à ce dérivé le nom de *rosocyanine*.

La matière colorante du curcuma est, comme chacun sait, l'une des plus fugaces, ce qui borne ses applications en teinture à un petit nom-

bre de cas et la fait rejeter pour toutes les couleurs grand teint. Elle est surtout rapidement modifiée et détruite sous l'influence de l'air et de la lumière solaire.

Il est assez curieux de retrouver la même altérabilité, la même instabilité moléculaire dans sa manière de se comporter vis-à-vis des réactifs, et particulièrement de l'acide borique.

La curcumine paraît avoir une affinité particulière pour cet acide. Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique de curcumine avec de l'acide borique, il y a combinaison des deux substances; la couleur passe à l'orangé, et si l'on ajoute de l'eau froide à la solution refroidie, on sépare la combinaison sous la forme d'un précipité rouge vermillon, insoluble dans l'eau, l'éther et la benzine, mais très-soluble dans l'alcool avec une belle couleur orangée.

Cette combinaison étant excessivement instable, il est difficile de l'obtenir à l'état de pureté; déjà le simple séjour dans l'eau froide en sépare de l'acide borique; par l'ébullition avec ce liquide, la décomposition est instantanée; l'acide borique se dissout et il se sépare une résine jaune.

Mais, chose remarquable, cette substance résineuse jaune, qui se sépare toutes les fois que l'on décompose la combinaison dont je viens de parler, n'est pas de la curcumine régénérée; elle n'en a plus les propriétés; elle ne vire plus au rouge par l'acide borique, elle se dissout en gris verdâtre et non plus en rouge dans les alcalis.

Ainsi donc, la simple ébullition de la curcumine avec un corps doué d'affinités aussi peu énergiques que l'acide borique, et dont l'affinité pour la curcumine elle-même n'est pas suffisante pour l'entraîner dans une combinaison stable, a suffi pour modifier profondément les propriétés de cette matière colorante.

N'ayant pas soumis cette curcumine modifiée à l'analyse, je ne puis dire si cette substance est simplement un isomère de la curcumine, ou si elle représente un état différent d'hydratation; je l'appellerai pour plus de brièveté *pseudocurcumine*.

Obtenue par l'évaporation à sec de ses dissolutions, la pseudocurcumine se présente sous la forme de plaques vitreuses, transparentes et friables, d'un jaune foncé. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. Ses caractères principaux sont la solubilité dans l'éther et la benzine qui ne dissolvent pas la curcumine, et surtout sa propriété, déjà citée plus haut, de virer au gris sale par les alcalis et de ne pas virer au rouge par l'acide borique. Elle ne renferme, du reste, aucune trace de bore.

Je n'ai pas cherché à préparer la combinaison d'acide borique et de curcumine à l'état de pureté; je ne saurais donc établir si elle a lieu en proportions définies; cependant, dans une préparation qui fut chauffée en vase clos avec de l'alcool, j'ai obtenu une cristallisation. On avait chauffé 63 grammes d'extrait alcoolique sec de curcuma avec 200 grammes d'alcool et 30 grammes d'acide borique cristallisé à 140° pendant 1 heure. Après le refroidissement, le tube était tapissé à l'intérieur d'une cristallisation mamelonnée d'un jaune orangé et parfaitement nette. Peut-être qu'en variant les conditions de l'expérience on pourrait arriver à un résultat encore plus satisfaisant. L'analyse de cette combinaison serait intéressante, non-seulement au point de vue de la détermination du poids atomique, mais même de la formule brute de la curcumine, qui, par suite de sa nature résineuse, ne présente jamais les garanties de pureté requises pour une analyse concluante.

La combinaison d'acide borique et de curcumine se dissout en beau violet pourpré dans les alcalis; mais cette coloration passe rapidement au gris sale, probablement par suite de la transformation de la matière en pseudocurcumine. Cette belle coloration est probablement le résultat d'une transformation partielle en rosocyanine.

Mais la réaction la plus remarquable de la combinaison d'acide borique et de curcumine est la décomposition que subit sa solution alcoolique sous l'influence des acides énergiques.

Lorsqu'on fait bouillir sa solution alcoolique, après l'avoir additionnée d'un acide minéral énergique, tel que les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, sa couleur se fonce rapidement jusqu'à devenir rouge de sang intense, d'orangée qu'elle était. Par le refroidissement, il se forme, si la dissolution est assez concentrée, un dépôt grenu très-foncé, paraissant noir, qui constitue la rosocyanine, tandis que tout l'acide borique se retrouve dans la liqueur. C'est donc ici encore un dédoublement qui a eu lieu; seulement, sous l'influence simultanée de l'acide borique et de l'acide sulfurique, la curcumine a subi une nouvelle modification.

Il n'est, du reste, pas nécessaire de former d'abord la combinaison d'acide borique et de curcumine, et de la décomposer ensuite par un acide, pour obtenir la rosocyanine; il suffit de faire bouillir une solution alcoolique de curcumine après l'avoir additionnée d'acide borique et d'acide sulfurique pour opérer la transformation.

Voici la marche à suivre pour préparer cette substance.

On commence par épuiser 2 kilogrammes de curcuma en poudre

par l'alcool dans un appareil de déplacement, et l'on concentre les extraits alcooliques jusqu'à 1800 grammes. Ces 1800 grammes représentent environ 340 grammes d'extrait alcoolique sec, le curcuma en donnant à peu près 17 p. %.

On introduit ces 1800 grammes d'extrait alcoolique dans un grand ballon que l'on chauffe au bain-marie, et l'on y ajoute 150 grammes d'acide borique cristallisé et 600 grammes d'acide sulfurique concentré. On chauffe jusqu'à l'ébullition; dès qu'on commence à chauffer, on voit se produire les phénomènes décrits ci-dessus; la liqueur devient rouge foncé, presque noire, et commence bientôt à déposer, déjà à chaud, de la rosocyanine. Ordinairement ce dépôt se forme en partie contre les parois chauffées du ballon, et y adhère en lui donnant un reflet miroitant vert de scarabée. On juge que l'action est terminée lorsqu'une goutte de la liqueur, étant sursaturée par l'ammoniaque, donne une coloration d'un bleu franc, sans aucun reflet violacé.

On laisse alors refroidir le produit; la plus grande partie de la rosocyanine se dépose par le refroidissement. Mais dans cet état elle est loin d'être pure; elle est toujours mélangée d'une assez forte proportion d'une matière résineuse jaune qui se forme en même temps qu'elle et qui paraît être la pseudocurcumine. C'est la présence de cette substance qui communique au liquide sa teinte rouge de sang, car la solution de la rosocyanine pure est d'un rose de fuchsine.

On recueille le dépôt sur un filtre, et on le lave d'abord avec des mélanges d'eau et d'alcool pour ne pas précipiter une plus grande quantité de pseudocurcumine, puis avec de l'eau pure pour enlever tout l'acide borique et l'acide sulfurique; ces lavages sont assez longs, à cause de la présence de la pseudocurcumine qui rend la matière résineuse.

Le lavage terminé, on sèche le produit à la température ordinaire.

La purification de la rosocyanine brute ainsi obtenue est une opération assez délicate, à cause du peu de stabilité de cette substance, qui se transforme très-facilement en pseudocurcumine.

On peut dissoudre rapidement le produit dans un mélange de 2 parties d'alcool et 1 partie d'acide acétique, filtrer bouillant et laisser refroidir. La rosocyanine, étant moins soluble que la pseudocurcumine, se sépare en partie par le refroidissement, en entraînant une moins grande quantité de cette dernière substance. On la sépare par le filtre, on la sèche à la température ordinaire et on l'épuise à froid par l'éther, qui dissout la pseudocurcumine sans toucher à la rosocyanine. Lorsque l'éther passe incolore ou légèrement rosé, l'épuisement est terminé;

le résidu séché constitue la rosocyanine pure. L'eau-mère alcoolique renferme encore une assez grande quantité de rosocyanine; on peut la précipiter partiellement par une addition d'eau, ou mieux d'acide acétique; mais on entraîne toujours une assez forte proportion de pseudocurcumine; l'épuisement par l'éther doit donc être plus prolongé.

On peut aussi traiter d'abord, deux ou trois fois, la rosocyanine brute et séchée par la benzine bouillante, qui dissout beaucoup de résine jaune sans prendre aucune trace de la matière rouge. On se débarrasse ainsi, de prime-abord, de la majeure partie de la matière jaune; cependant, comme à la température de l'ébullition de la benzine il y a toujours un peu de rosocyanine transformée en pseudocurcumine, il ne faudrait pas prolonger ce traitement pendant trop longtemps. Le résidu est ensuite traité par l'alcool additionné d'acide acétique, comme il est dit ci-dessus.

Il faut toujours terminer par un lavage à l'éther froid, pour enlever la pseudocurcumine qui aurait pu prendre naissance pendant la dernière phase de l'opération, et sécher à la température ordinaire ou à une très-douce chaleur.

Les proportions indiquées donnent environ 120 grammes de rosocyanine pure.

La rosocyanine pure se présente sous la forme d'une masse constituée par de fines aiguilles enchevêtrées, d'un beau reflet vert de scarabée, ressemblant beaucoup à l'acide carthamique.

Elle est complétement insoluble dans l'eau, la benzine et l'éther pur.

Elle est soluble en assez grande quantité dans l'alcool, auquel elle communique une magnifique couleur rose intense, qui n'est comparable pour sa richesse qu'à celle de la solution des sels de rosaniline. Il va sans dire qu'il faut pour cela que la rosocyanine soit parfaitement pure; tant qu'elle renferme encore de la pseudocurcumine, la couleur de sa dissolution est rouge de sang.

L'alcool bouillant en dissout plus que l'alcool froid et la laisse déposer par le refroidissement. Il arrive souvent que la rosocyanine, parfaitement purifiée, ne se dissout plus que très-difficilement dans l'alcool; mais il suffit alors d'ajouter une goutte d'acide chlorhydrique ou d'un autre acide pour qu'elle se dissolve immédiatement avec sa couleur caractéristique.

La solution alcoolique de la rosocyanine s'altère assez rapidement par une ébullition prolongée; elle tourne d'abord au rouge sang, puis à l'orangé, et finit par devenir complétement jaune; la matière est

alors transformée en pseudocurcumine, que je n'ai pas réussi à transformer de nouveau ni en curcumine, ni en rosocyanine. En général, à l'état humide une élévation de température paraît lui faire subir facilement cette modification, surtout au contact de l'air; c'est pour cela qu'il faut éviter de la sécher à chaud. Cependant une ébullition prolongée dans l'eau n'a pas paru la modifier sensiblement.

La rosocyanine paraît jouer le rôle d'un acide et se combiner aux bases; elle forme avec les alcalis et les bases alcalino-terreuses des combinaisons colorées en bleu magnifique.

Lorsqu'on ajoute une goutte de soude ou d'ammoniaque à une solution alcoolique de rosocyanine, la liqueur tourne instantanément et sans aucune transition à un bleu parfaitement pur et franc, aussi beau que celui de la solution cupro-ammoniacale. Par la saturation de l'alcali, la teinte rose apparaît de nouveau.

Cette riche coloration n'est pas stable; au contact de l'air, elle passe rapidement au gris sale, et c'est ici encore, probablement, à une transformation en pseudocurcumine qu'il faut attribuer cette rapide altération. Cependant, lorsqu'on a employé de la rosocyanine parfaitement pure, la coloration bleue persiste plus longtemps; à l'abri de l'air et en ayant soin de ne pas ajouter un excès d'alcali, elle paraît se conserver.

Cette belle réaction de l'ammoniaque sur la rosocyanine est tout à fait caractéristique pour cette substance; aucune autre matière colorante ou colorée rouge, susceptible de virer au bleu par les alcalis, ne donne lieu à un virage aussi net, aussi instantané et aussi complet.

L'eau de chaux et l'eau de baryte donnent dans la solution de rosocyanine de beaux précipités bleus qui paraissent plus stables que les combinaisons alcalines.

Je n'ai malheureusement pas pu terminer ces recherches, comme je l'aurais désiré, par l'étude complète de ces combinaisons et par leur analyse. Cependant j'ai constaté, à différentes reprises, que la rosocyanine ne contient aucune trace de bore; elle paraît donc, d'après son mode de formation, n'être, comme la pseudocurcumine, qu'un isomère ou un état différent d'hydratation de la curcumine; cependant, comme sa formation est toujours accompagnée de celle de pseudocurcumine, il est possible qu'il y ait dédoublement de la curcumine en ces deux nouveaux principes. Sous ce rapport, l'analyse élémentaire de la rosocyanine présentera de l'intérêt; elle permettra peut-être aussi de tirer une conclusion sur la composition de la curcumine elle-même.

J'ai constaté également que l'intervention d'un acide énergique était nécessaire à la formation de la rosocyanine. L'acide borique seul n'opère pas cette transformation, même à la température de 140°. Une autre condition pour la génération de la nouvelle substance est la simultanéité de l'action des deux acides; la curcumine n'est, en effet, nullement modifiée par l'ébullition avec l'acide sulfurique plus ou moins dilué, qu'on opère sur la matière colorante en solution alcoolique, ou simplement en suspension dans l'eau. La liqueur ne renferme, après ce traitement, aucune trace de sucre ou d'un autre résidu de dédoublement, et la curcumine ainsi traitée jouit exactement des mêmes propriétés que celle qui n'a pas été soumise à cette opération; c'est-à-dire qu'après comme avant le traitement acide, elle ne donne avec l'acide borique seul que la combinaison orangée, et qu'il faut toujours faire agir un acide énergique concurremment avec l'acide borique pour obtenir la transformation en rosocyanine.

Il sera intéressant de voir, d'une part, si d'autres matières colorantes sont susceptibles de se comporter vis-à-vis de l'acide borique d'une manière analogue à la curcumine, et, d'autre part, si d'autres corps peuvent jouer à l'égard de cette substance le rôle de l'acide borique. Les quelques essais tentés dans cette voie ne m'ont donné que des résultats négatifs.

Ne pouvant pour le moment continuer ces recherches, je verrais avec plaisir que ces observations si imparfaites fussent reprises et complétées par un autre chimiste. Quoi qu'il en soit, il m'a semblé qu'il s'en dégageait dès à présent un fait assez digne de fixer un moment l'attention; c'est le rôle singulier joué ici par l'acide borique. N'est-il pas remarquable, en effet, de voir un corps en apparence indifférent, complétement dépourvu d'affinités chimiques énergiques, produire par sa seule présence, pour ainsi dire, des modifications aussi radicales dans les propriétés d'une matière organique, modifications telles qu'elles font passer sa couleur, de jaune qu'elle était, au rose et même au bleu et lui font perdre toutes ses propriétés distinctives, à tel point qu'il n'est plus possible de revenir au groupement primitif. C'est sans doute là un des exemples les plus frappants de l'instabilité des groupements moléculaires dans les combinaisons organiques; et, en voyant cette matière colorante présenter successivement les trois couleurs élémentaires dans toute leur pureté, et passer de l'une à l'autre avec une si remarquable facilité, n'est-on pas involontairement amené à rapprocher ces singuliers phénomènes de coloration de ceux non moins merveilleux que présente le règne végétal à l'époque de la floraison?

Si une matière colorante peut, entre les mains du chimiste, et sous l'influence d'agents aussi peu énergiques et de moyens aussi simples, subir des transformations aussi complètes, combien, à plus forte raison, ces transformations ne doivent-elles pas être faciles à réaliser sous l'influence de cet agent si puissant que l'on appelle la force vitale?

Sur les produits chlorés de la santonine, par **M. F. SESTINI.**

L'action que le chlore peut exercer sur la santonine n'est pas encore bien connue.

Berzelius, en effet, écrivait en 1849 (V. *Traité de Chimie*, t. v, p. 496) : « *Le chlore ne paraît pas agir lorsqu'on le fait arriver à froid sur l'acide santonique sec. En dirigeant le gaz chlore sur l'acide cristallisé dans l'eau, on voit les cristaux perdre leur éclat et leur transparence, mais on ignore le changement qu'éprouve dans ce cas la composition de l'acide.* » Après Berzelius, Heldt est le seul qui paraisse avoir étudié l'action du chlore sur la santonine, et de son mémoire publié dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie* (t. LXIII, p. 10), il résulte qu'en ajoutant à la santonine dissoute de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, on obtient des prismes blancs, brillants et entrecroisés qui se colorent par l'action de la lumière solaire et de la solution alcoolique de potasse. La composition de cette matière cristallisée s'accordait avec la formule

$$C^{15}H^{16}Cl^{2}O^{3};$$

c'est pourquoi elle fut appelée *bichlorosantonine*.

Trichlorosantonine. — En faisant passer un courant de chlore dans 100 grammes d'eau tenant en suspension 5 grammes de santonine en poudre fine, le liquide se trouva converti, après une demi-heure, en une masse si pâteuse qu'il ne restait point d'espérance de pouvoir, dans ces conditions, continuer l'expérience; et, en effet, bien que j'ajoutasse au liquide un pareil volume d'eau et que je prolongeasse encore l'expérience pendant 3 heures, je n'arrivai pas à faire réagir toute la santonine sur le chlore, ce dont je m'aperçus lorsque, en faisant cristalliser le produit obtenu, je rencontrai des cristaux doués de toutes les propriétés de la santonine parmi les cristaux de la matière chlorée.

Dans une expérience suivante, j'ai mis en suspension 50 grammes de santonine pulvérisée dans 2 litres 1/2 environ d'eau distillée; le tout a été introduit dans un flacon en verre, fermé par un bouchon de liége percé de deux trous, dont l'un était traversé par un tube en verre, au moyen duquel parvenait à la partie supérieure du liquide

le gaz chlore bien lavé, tandis que dans l'autre trou était fixé un deuxième tube qui établissait une communication libre entre le flacon et l'air ambiant. L'opération dura 4 jours; le premier jour, je fis barboter lentement le chlore dans l'eau qui entourait la santonine, et pour faciliter la réaction, de temps à autre je secouais fortement; dans les deuxième et troisième jours je répétai le barbotement du gaz chlore pendant 6 heures, et pendant 3 heures le quatrième jour. La matière blanche et volumineuse en suspension dans le liquide fut séparée de celui-ci par un filtre en toile bien serrée et fut lavée ensuite avec de l'eau distillée tiède, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne continssent plus de chlore. La matière ainsi lavée et séchée fut dissoute dans l'alcool bouillant, et la solution filtrée fut abandonnée à la cristallisation. Le jour suivant je trouvai au fond du récipient plusieurs petits cristaux qui furent recueillis et desséchés, puis redissous et cristallisés 2 fois dans l'alcool pour les purifier.

Les cristaux ainsi obtenus étaient des prismes obliques transparents, qui ne se coloraient pas par une exposition prolongée aux rayons solaires.

Ces cristaux ont été soumis à l'analyse. La combustion a été exécutée dans un tube en verre contenant de l'oxyde de cuivre mélangé à 1/3 de son poids d'oxyde de plomb, et terminée dans un courant d'oxygène; la détermination du chlore a été exécutée en décomposant la matière dans un tube en verre de Bohême rempli de chaux très-pure et en transformant le chlorure formé en chlorure d'argent.

I. $0^{gr},179$ de matière desséchée à 100° C. Acide carbonique produit $0^{gr},340$; eau, $0^{gr},081$.

II. $0^{gr},200$ de matière séchée à 100° C. Chlorure d'argent $0^{gr},245$.

	Théorie.		Expérience I.	Expérience II.
C^{15}	$= 15 \times 12,0 = 180,0 =$	51,5	51,79	»
H^{15}	$= 15 \times 1,0 = 15,0 =$	4,3	5,02	»
Cl^{3}	$= 3 \times 35,5 = 106,5 =$	30,5	»	30,41
O^{3}	$= 3 \times 16,0 = 48,0 =$	13,7	»	»
	$349,5 =$	100,0		

La matière obtenue par l'action d'un grand excès de chlore sur la santonine était donc bien la trichlorosantonine

$$C^{15}H^{15}Cl^{4}O^{3}.$$

La trichlorosantonine est insoluble ou presque insoluble dans l'eau, mais elle se dissout assez bien dans l'alcool, l'éther et le chloroforme;

la dissolution de trichlorosantonine, dans ce dernier liquide surtout, cristallise par évaporation lente en longues aiguilles soyeuses; 1 gr. de bichlorosantonine exige pour se dissoudre $35^{gr},3$ d'alcool à 90 centièmes bouillant et 75,9 de ce même alcool à 15° C.

La trichlorosantonine ne s'altère pas par l'action très-prolongée de la lumière solaire; elle ne subit pas de changement quand on l'expose pendant quelques jours à l'air desséché par l'acide sulfurique, et elle n'éprouve aucune perte de poids en la chauffant pendant 7 à 8 heures dans un bain d'air à 100 ou 110° C., ce qui démontre qu'elle ne contient pas d'eau de cristallisation.

La trichlorosantonine fond vers 213° C., et en même temps elle paraît s'altérer, puisqu'elle se colore légèrement en brun.

La potasse caustique, dissoute dans l'alcool, convertit la trichlorosantonine en gouttelettes huileuses incolores ou légèrement colorées en jaune, et les lessives alcooliques bouillantes la décomposent en la transformant en une substance qui ressemble à une résine.

M. Bombicci, professeur de minéralogie à l'Université de Bologne, a eu la complaisance de faire l'examen cristallographique de la trichlorosantonine; en publiant la notice qu'il m'a transmise, je lui exprime ici toute ma reconnaissance.

« Les cristaux de trichlorosantonine atteignent rarement 3 millimètres de longueur sur $0^{mm},4$ de diamètre. Ils sont généralement associés suivant des plans parallèles à l'axe principal. Beaucoup d'entre eux offrent l'apparence d'une cannelure intérieure et des sillons ou stries dans les facettes latérales. Le peu de netteté qu'ils présentent et leur petitesse les rendent difficiles à déterminer. Il paraît toutefois qu'ils sont monocliniques avec double réfraction à deux axes; ils exercent une action notable sur la lumière polarisée. Les facettes peuvent être rapportées à un :

« 1° Prisme monoclinique M d'un obliquité d'environ 125°;

« 2° Prisme oblique antérieur b^1;

« 3° Secondes faces latérales g^1;

« 4° Faces terminales *P*.

« Les trois angles plans des faces latérales g^1 (les seuls susceptibles de mesures approximatives) s'approchent de 125, 121 et 114°. »

Bichlorosantonine. — Lorsque la santonine, en suspension dans l'eau, est soumise à l'action d'un courant lent de chlore pendant 10 ou 11 h. de suite, on obtient une substance insoluble dans l'eau qui, dissoute dans l'alcool, cristallise en petites lames entassées ressemblant à de petits mamelons blancs laiteux; le produit obtenu est la bichlorosan-

tonine de Heldt; en effet, 0gr,200 de matière analysée par le même procédé que pour la trichlorosantonine ont donné 0gr,181 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 22,4 de chlore pour 100 parties de matière.

	Chlore
Expérience.	Calculé suivant la formule $C^{15}H^{16}Cl^{2}O^{3}$
22,4 %	22,5 %

La bichlorosantonine est plus soluble dans l'alcool que la trichlorosantonine; elle se dissout bien dans le chloroforme et dans l'éther, se colore en roux jaunâtre par la solution alcoolique de potasse caustique; mais elle jaunit peu et lentement par l'action directe de la lumière; aussi, en lisant que la bichlorosantonine de M. Heldt se colore en roux par la lumière, suis-je porté à croire que l'auteur a examiné un mélange de bi- et de monochlorosantonine. Cette opinion est encore confirmée par la détermination analytique qui lui a fourni 21,8 % de chlore au lieu de 22,5 (v. Gerhardt, t. III, p. 844) comme l'exigerait la théorie et comme je l'ai moi-même obtenu avec la plus grande approximation possible.

Monochlorosantonine. — J'ai tenté de préparer ce produit de la santonine en ajoutant peu à peu un 1/2 litre d'eau chlorée récemment préparée à 1 volume égal d'eau distillée, tenant en suspension 10 grammes de santonine : le mélange introduit dans un flacon bouché à l'émeri a été souvent et fortement agité, et l'odeur du chlore ayant disparu, j'ai séparé la matière qui, dissoute dans l'alcool, a été soumise à la cristallisation. D'abord, il s'est déposé de la santonine, et, ensuite une matière cristallisée confusément qui jaunissait à la lumière, mais pas aussi promptement que la santonine.

La séparation complète des deux matières, par cristallisation fractionnée, paraît un peu difficile en opérant sur de petites quantités; aussi, ayant analysé 0gr,450 de matière que je croyais suffisamment purifiée, je trouvai 11,3 % de chlore au lieu 12,7 % qu'indique la théorie. Pourtant, je crois que l'existence de la monochlorosantonine

$$C^{15}H^{17}ClO^{3}$$

ne peut être révoquée en doute.

Les expériences que je viens d'exposer démontrent d'une façon suffisamment claire, qu'en réglant convenablement l'action du chlore sur la santonine, on réussit à substituer 1, 2 ou 3 atomes de chlore.

Les produits chlorés de la santonine résistent d'autant mieux aux

agents physiques et chimiques que la proportion du chlore qu'ils contiennent est plus grande.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur la nature du phosphore blanc, par M. BAUDRIMONT (1).

Le phosphore se recouvre peu à peu d'une croûte blanche et opaque.

Ce phosphore blanc n'est autre chose que du phosphore ordinaire *dépoli* et irrégulièrement corrodé à sa surface par l'action comburante de l'air dissous dans l'eau; cette combustion lente, que la lumière diffuse accélère, n'aurait pas lieu au sein de l'eau privée d'air.

Expérience de cours concernant l'oxydation de l'ammoniaque, par M. KRAUT (2).

Dans un vase à précipités, à fond mince, on introduit une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 °/₀. On place le vase sur une toile métallique disposée au-dessus d'une lampe, et l'on y suspend une spirale de platine à quinze ou vingt tours, le fil ayant une épaisseur de $0^{mm},5$. Le bout de la spirale n'atteint pas le niveau supérieur du liquide. On fait passer dans celui-ci un courant d'oxygène à l'aide d'un gazomètre auquel on ajoute un tube recourbé plongeant au fond du vase. Si maintenant on fait rougir la spirale et qu'on la plonge rapidement dans le vase, on voit aussitôt son incandescence augmenter et le vase se remplir de fumées blanches d'azotite d'ammoniaque, auxquelles succèdent des vapeurs rouges de gaz nitreux; d'un autre côté, les parois du tube abducteur se couvrent d'une croûte blanche d'azotite d'ammoniaque. Si l'on chauffe la solution ammoniacale, le mélange de gaz ammoniac et d'oxygène s'enflamme dans le vase avec une

(1) *Journal de Pharmacie*, 4e sér., t. III, p. 17.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 69. [Nouv. sér., t. LX.] Octobre 1865.

explosion inoffensive. En même temps la spirale se refroidit au-dessous de la température rouge, mais au bout de quelques instants elle rougit de nouveau et l'inflammation du mélange gazeux se répète. On peut reproduire ces phénomènes autant de fois qu'on le désire. Il est convenable de suspendre le fil de platine à l'aide d'un bouchon long et étroit que l'on place transversalement au-dessus de l'ouverture du vase. Les explosions le déplacent quelquefois.

Lorsqu'on fait arriver l'oxygène très-rapidement dans la solution ammoniacale chaude, on voit quelquefois les bulles s'enflammer sous le liquide. L'inflammation est continue et produit le son de l'*harmonica chimique*, lorsque l'ouverture du tube abducteur est amenée immédiatement au-dessus du niveau du liquide; la flamme oxyammoniacale apparaît alors comme une bulle verte suspendue au bout du tube.

Note sur la réaction du carbonate de soude sur le sulfure ferreux à une température élevée, par M. E. KOPP.

Le mémoire de M. Maumené, sur l'origine des eaux minérales sulfhydriques des Pyrénées et l'existence d'un sulfure double de fer et de sodium (1), peut donner quelque intérêt à cette réaction, que nous extrayons d'une série d'expériences entreprises dans le but d'étudier la théorie de la fabrication de la soude artificielle.

Dans une cornue en grès vernissée, on a calciné au rouge très-vif un mélange intime de

Carbonate de soude anhydre et pur	66,5
Protosulfure de fer (FeS) fondu	55
Total du mélange	121,5

Le protosulfure de fer renfermait :

		Le calcul exige
Fer	63,70	63,63
Soufre	35,22	36,37
Traces d'impuretés	1,08	»
	100,00	100,00

Le sulfure de fer renfermait donc un léger excès de fer et environ 1,1 p. $^0/_0$ de matière noire charbonneuse insoluble dans HCl.

La cornue, d'une capacité de $380^{cm},3$, pesait

Avec le mélange	572^{gr}
Après calcination	546
Perte en gaz	26^{gr}

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, 13 nov. 1865, p. 846.

Les gaz furent recueillis dans un petit gazomètre gradué de $19^{lit},5$ de capacité, rempli d'eau de pluie qu'on avait fait bouillir, après addition de quelques grammes de chlorure de baryum, dans une chaudière cylindrique, munie de soupape et de tuyau de dégagement de vapeur. Pendant le refroidissement, l'air rentrant dans la chaudière avait été obligé de passer par un long tube rempli de soude caustique hydratée solide. L'eau s'écoulant du gazomètre pendant le dégagement de gaz était recueillie dans une petite bonbonne, et l'on y ajouta, après la fin de l'expérience, le reste de l'eau du gazomètre. Il se dégagea pendant la calcination $13^{lit},750$ de gaz, renfermant, d'après une dizaine d'essais, en moyenne 69 p. $^0/_0$ en volume de gaz CO^2; les 31 p. $^0/_0$ restant étaient de l'oxyde de carbone, plus un peu d'air. Les $19^{lit},5$ d'eau recueillis dans la bonbonne, précipités par une solution de chlorure de baryum ammoniacal, fournirent pour 1 litre $0^{gr},564$ de CO^2,BaO représentant $0^{gr},126$ d'acide carbonique.

Les $19^{lit},5$ d'eau avaient donc absorbé $2^{gr},457$ représentant $1^{lit},235$ d'acide carbonique.

On avait recueilli dans le gazomètre :

	$9^{lit},487$	CO^2 pesant	$18^{gr},880$
	$3^{lit},883$	CO —	$4^{gr},745$
	380	air de la cornue.	$23^{gr},625$
Total des gaz recueillis	$13^{lit},750$		$2^{gr},457$
			$26^{gr},082$

En ajoutant aux $23^{gr},625$ de gaz les $2^{gr},457$ dissous dans l'eau, on obtint un poids de gaz de $26^{gr},082$, qui se réduisait néanmoins à $24^{gr},71$, en tenant compte de la température, 15 à 16° centigrades, à laquelle ces gaz ont été recueillis. Le nombre $24^{gr},71$ se rapproche cependant de la perte de 26 grammes, trouvée par la pesée, autant qu'on peut l'espérer dans des expériences de ce genre.

Les gaz dégagés pendant la calcination étaient donc :

Acide carbonique	$9^{lit},487 + 1^{lit},235 = 10^{lit},722$	Total $14^{lit},605$.
Oxyde de carbone	$= 3^{lit},883$	

Les deux gaz se sont donc dégagés dans le rapport de

$$CO^2 : CO :: 73,42 : 26,58,$$

c'est-à-dire qu'il y avait presque 3 volumes CO^2 pour 1 volume CO.

Mais en outre $10^{lit},722$ CO^2 représentent	$21^{gr},337$	d'acide carbon.
$3^{lit},883$ CO CO »	$7^{gr},457$	—
	$28^{gr},794$	

Les gaz dégagés représentent donc 28gr,794 d'acide carbonique, tandis que les 66gr,5 de carbonate de soude n'en renferment que 27gr,5. Ce résultat s'explique cependant facilement en songeant qu'on a appliqué le calcul au poids de 1 litre de gaz à 0°, tandis que les gaz avaient été recueillis à la température ordinaire de 15 à 16° centigrades.

Faisant cette correction, on trouve que les gaz se sont dilatés dans le rapport de $1 : 1 + 0,00368 \times 15 = 1 : 1,0552$.

Divisant le poids calculé 28gr,794 par 1,0552, on trouve pour le poids corrigé des gaz 27gr,28.

Il en résulte, en définitive, que l'acide carbonique du carbonate de soude a été presque entièrement chassé, et que 1/4 environ du gaz a été réduit par le fer à l'état d'oxyde de carbone.

En cassant la cornue, après son refroidissement complet (on avait enlevé le tube de dégagement pour lui substituer un bouchon ordinaire), on y trouve un culot bien fondu, mais adhérant très-intimement au fond de la cornue, qui avait été fortement attaquée.

Le culot est formé par une masse homogène cassante, d'une couleur vert noirâtre lorsque la cassure est fraîche, et d'une texture grenue. Elle devient très-rapidement noire à l'air, en absorbant de l'humidité, de l'acide carbonique et de l'oxygène.

Il suffit de l'exposer à l'haleine des poumons pour la voir changer de couleur, pour ainsi dire instantanément.

Sa saveur est d'abord très-caustique, comme celle de l'hydrate sodique, puis un peu hépatique.

Mise en contact avec l'eau, la matière fournit immédiatement une liqueur d'un brun noirâtre foncé, trouble et très-caustique; à la surface, c'est-à-dire là où il y a contact de l'air, le liquide prend rapidement une teinte d'un vert foncé, semblable à celle du manganate potassique.

La matière abandonnée plusieurs jours au contact de l'air se délite en augmentant beaucoup de volume; lessivée ensuite avec de l'eau tiède, elle fournit une solution presque incolore de carbonate sodique, renfermant un peu d'hyposulfite et, vers la fin, du sulfure sodique. Il reste insoluble une combinaison renfermant à la fois du fer, du soufre et du sodium, qui se grille avec une grande facilité, dégageant du gaz sulfureux. Le résidu grillé, lavé de nouveau, fournit une solution de sulfate sodique, et il reste de l'oxyde ferrique.

L'analyse de la matière fondue fut faite de la manière suivante :

11gr,38 de matière fraîche, non délitée et encore adhérente à un fragment de la cornue (15gr,92 en tout, le fragment de cornue bien

lavé et séché = 4gr,54), furent délayés dans de l'eau bouillante et saturés à chaud par 74c.c,3 d'une solution d'acide sulfurique, renfermant 3gr,70 SO^3 anhydre, équivalant à 2gr,89 NaO. On ajoute de l'acide sulfurique titré jusqu'à ce qu'il y ait une trace de fer en solution. En filtrant et lavant, la liqueur, qui d'abord passait très-claire, finit par devenir un peu trouble et verdâtre; pour éviter cet inconvénient, le lavage fut fait avec de l'eau renfermant environ 1/1000 d'acide sulfurique à 66° : il n'y eut que des traces d'hydrogène sulfuré dégagées et la liqueur filtrée resta claire.

Les liqueurs filtrées et les eaux de lavages réunies furent évaporées à siccité et fournirent 7,47 de sulfate de soude légèrement ferrugineux.

Aussi, ayant redissous le tout dans l'eau, ajouté un peu d'eau de chlore pour faire passer l'oxyde ferreux à l'état d'oxyde ferrique, puis de l'ammoniaque, on filtra de nouveau, et, les liqueurs ayant été évaporées à siccité et le résidu fortement calciné pour chasser les sels ammoniacaux, il resta un résidu de 6gr,903 de sulfate de soude correspondant à 3gr,023 de soude anhydre NaO. Le lavage à l'eau, faiblement acidulée, avait donc enlevé au résidu insoluble encore 0gr,133 de NaO.

En effet, 3,023 — 2,890 = 0,133.

Le résidu insoluble fut ensuite desséché, pulvérisé et grillé avec beaucoup de soin dans un moufle. Il se dégagea du gaz sulfureux.

En l'épuisant par l'eau, on obtint encore 2gr,280 de sulfate de soude correspondant à 1 gramme de soude anhydre NaO.

D'un autre côté, on avait préalablement précipité de la même solution de l'oxalate de chaux, qui avait laissé comme résidu très-fortement calciné, 0,255 de chaux vive.

Calculant ces chiffres en centièmes, on trouve :

Soude extraite par saturation au moyen de l'acide sulfurique	26,56
Soude extraite du résidu grillé à l'état de sulfate	8,79
Chaux	2,24
En dosant le fer par l'hypermanganate de potasse	33,04
En dosant le soufre à l'état de sulfate de baryte	18,63
La matière renfermait encore :	
Silice	7,44
Alumine	2,40
	99,10

[2gr,2 du produit fondu, dissous à chaud dans l'acide sulfurique étendu (qui laissa pour résidu une matière siliceuse et charbonneuse), exigea, après filtration, 40c.c,3 d'hypermanganate de potasse correspondant à 0,727 de fer. 2,845 du produit fondu, oxydé par l'eau régale et le chlorate de potasse, avaient fourni 3,861 de sulfate de baryte renfermant 0,530 de soufre.]

Les 0gr,90 p. $^0/_0$ manquant doivent provenir en grande partie de ce qu'une certaine quantité de fer se trouvait à l'état oxydé.

Si l'on retranche du résultat analytique obtenu la silice, l'alumine et la chaux provenant évidemment de la substance de la cornue, il reste :

Soude anhydre	35,35
Fer	33,04
Soufre	18,63
	87,02

En calculant les rapports de soude, fer et soufre d'après les matières soumises à la calcination, qui renfermaient :

Soude	39,00
Fer	35,60
Soufre	19,40
	94,00

on aurait donc dû trouver :

	Calculé.		Trouvé.
NaO	36,09	au lieu de	35,35
Fer	32,97	—	33,04
Soufre	17,96	—	18,63
	87,02		87,02

Il est difficile, pour le moment, de se faire une idée exacte de la composition réelle du produit calciné. Évidemment une partie de la soude a été fixée par la silice et l'alumine de la substance enlevée à la cornue en grès.

Mais le fait remarquable n'en subsiste pas moins, que presque exactement le tiers de la soude se trouvait engagé dans une combinaison insoluble dans l'eau et contenant du sulfure de fer, et l'opinion la plus probable est que cette combinaison contient :

$$2\,FeS + NaS,$$

et que, par contre, une certaine quantité de fer se trouvait à l'état d'oxyde ferreux, probablement aussi en combinaison très-peu stable avec de la soude anhydre.

L'idée la plus rationnelle qu'on peut se faire de la réaction, est qu'il y a eu d'abord double décomposition ou formation de sulfure de sodium et de carbonate ferreux :

$$CO^2,NaO + SFe = SNa + CO^2,FeO.$$

Le carbonate ferreux s'est ensuite décomposé en acide carbonique et oxyde ferreux, une partie de ce dernier passant à l'état d'oxyde ferrosoferrique aux dépens de l'oxygène de l'acide carbonique, qui s'est trouvé par suite partiellement réduit à l'état d'oxyde de carbone.

Enfin une partie du sulfure de sodium a, de nouveau, réagi à son tour sur l'oxyde ferreux ou ferrosoferrique pour produire du sulfure ferrososodique et de la soude caustique.

Recherches sur le zirconium, par **M. L. TROOST** (1).

Zirconium cristallisé. — C'est une substance très-dure, très-brillante, ressemblant à l'antimoine par sa couleur, son éclat et sa fragilité. Il cristallise en lames larges dont la forme dérive probablement d'un prisme oblique symétrique. Sa densité est de 4,15; elle est sensiblement égale à celle de la zircone, comme la densité du silicium est à peu près égale à celle de la silice. Il est moins fusible que le silicium. Il ne brûle qu'à la flamme du chalumeau à gaz tonnants. Il brûle au rouge sombre dans le chlore. Le nitre et le chlorate de potasse fondus sont sans action sur lui, mais l'hydrate de potasse en fusion est décomposé par le zirconium qui s'oxyde aux dépens de l'eau.

Les acides sulfurique et azotique concentrés ne l'attaquent qu'à chaud, et encore l'action est-elle lente. L'acide chlorhydrique gazeux est décomposé au rouge par ce métal et donne le chlorure de zirconium comme le fait le chlore. La dissolution d'acide chlorhydrique l'attaque à peine à 100°.

L'eau régale, qui réagit très-lentement sur ce corps à froid, l'attaque rapidement à chaud.

Son véritable dissolvant est l'acide fluorhydrique, qui, en dissolution même étendue, agit rapidement même à froid.

Pour préparer le zirconium, on chauffe à la température de fusion du fer, dans un creuset en charbon de cornue, une partie de fluorure double de zirconium et de potassium et 1 1/2 partie d'aluminium. Lorsque le creuset est refroidi on trouve à la surface de l'aluminium des lamelles cristallines serrées comme les feuillets d'un livre. En traitant

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 109 (1865).

par l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau le culot d'aluminium, on sépare d'abord les lames de zirconium; puis, lorsque tout l'aluminium est dissous, il reste encore des lamelles d'un alliage d'aluminium et de zirconium.

L'analyse du zirconium cristallisé exécutée sur 541 miligrammes a donné :

Zirconium	533
Aluminium	7
Silicium	3

Zirconium graphitoïde. — La forme graphitoïde ne paraît exister que dans des conditions très-spéciales. L'auteur n'a obtenu de petites écailles gris d'acier très-légères qu'en essayant de décomposer le zirconate de soude par le fer.

Zirconium amorphe. — On peut l'obtenir non-seulement par le procédé donné par Berzélius, mais encore en faisant passer du chlorure de zirconium en vapeur sur du sodium contenu dans un tube de porcelaine porté au rouge, ou en chauffant dans un creuset du chlorure double de zirconium et de sodium, avec du sodium, ou avec du magnésium.

L'auteur conclut des faits précédents que le zirconium forme le passage entre le silicium métalloïdique et l'aluminium métallique.

De l'action du zircon sur les carbonates alcalins et sur les chlorures alcalins, par M. Th. HIORTDAHL (1).

Zircon et carbonate de soude. — Lorsqu'on fond le zircon bien pulvérisé avec un excès de carbonate de soude, et qu'on traite la masse fondue par de l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique, le zirconate de soude qui se dépose a pour formule :

$$NaO,8ZrO^2 + 12HO.$$

Ce sel cristallise en tables hexagonales; il est identique avec celui qui se forme par la décomposition du sel $2NaO,ZrO^2$ en présence de l'eau.

Zircon et chlorures de calcium ou de magnésium. — Le zircon ou un mélange correspondant de silice et de zircone est attaqué très-vivement par ces chlorures, et il en résulte des zirconates cristallisés.

Le zirconate de chaux s'obtient en chauffant un mélange de silice et de zircone avec un excès de chlorure de calcium au rouge vit

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 213 (1865).

pendant six heures. On traite par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; il se forme de la silice floconneuse provenant de la décomposition d'un silicate de chaux; il se dépose une poudre cristalline très-brillante ne contenant que de la zircone et de la chaux, mais comme elle renferme de la zircone amorphe, sa formule ne peut être déterminée.

Le zirconate de magnésie s'obtient d'une façon analogue; seulement on met du chlorhydrate d'ammoniaque dans le fond du creuset de platine.

On n'a pas réussi à déterminer la formule de ce sel parce qu'il est toujours mélangé de magnésie cristallisée (périclase).

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les relations qui existent entre l'alcool isopropylique, le propylglycol et la glycérine, par M. E. LINNEMANN (1).

On sait qu'en soumettant l'acétone à l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau, M. Friedel a réussi à fixer de l'hydrogène et à convertir l'acétone en un alcool qui présente des relations d'isomérie intéressantes avec l'alcool propylique. M. Friedel était revenu à plusieurs reprises sur l'étude de ce corps et s'était réservé le droit de poursuivre ses recherches. Sans lui laisser le temps de les achever et de les décrire dans un mémoire détaillé, M. Linnemann a cru pouvoir s'emparer de ce sujet.

Après avoir décrit le procédé qu'il a employé pour la préparation de l'alcool isopropylique, il rappelle les propriétés de ce corps. Il indique pour son point d'ébullition 83 ou 84° sous une pression de $0^m,739$. Il a trouvé pour sa densité à + 15° le nombre 0,791.

Il décrit plusieurs hydrates de cet alcool et donne quelques indications sur le bromure d'isopropyle (point d'ébullition, 60 à 63° sous la pression de $0^m,739$; densité à + 13° = 1,320), sur l'iodure d'isopropyle (point d'ébullition, 89 à 90° sous la pression de $0^m,735$; densité, 1,70 à + 15 degrés), sur le chlorure d'isopropyle (point d'ébullition, 36 à 38° sous la pression de $0^m,741$; densité à + 10° = 0,874).

En faisant réagir le brôme sur l'alcool isopropylique, l'auteur a ob-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 37. [Nouv. sér., t. LX.] Octobre 1865.

servé une réaction complexe dont les produits sont le bromure d'isopropyle, le bromure de propylène et des acétones bromées.

Le brome enlève donc de l'hydrogène à l'alcool isopropylique, avec formation d'acétone et d'acide bromhydrique; l'acétone est ensuite attaquée par le brome. L'acide bromhydrique formé donne, avec un excès d'alcool isopropylique, du bromure d'isopropyle.

En faisant réagir le chlore sur l'iodure d'isopropyle, il a obtenu un produit chloré bouillant de 90 à 170°. En soumettant ce dernier à la distillation fractionnée, il en a séparé un liquide bouillant au-dessous de 130° et un autre bouillant entre 150 et 160°, et offrant la composition et les propriétés de la trichlorhydrine. Point d'ébullition, 154-159°; densité à + 15° = 1,417.

Le brome convertit l'iodure d'isopropyle en bromure d'isopropyle, en déplaçant simplement l'iode.

Lorsqu'on fait réagir le brome sur le bromure d'isopropyle

$$Є^3H^7Br,$$

on obtient des produits de substitution de ce corps. En chauffant le brome et le bromure avec de l'eau, à 140 ou 150°, dans des tubes scellés, on voit le brome disparaître rapidement. Du produit de la réaction on peut séparer, par distillation fractionnée, le bromure d'isopropyle monobromé :

$$Є^3H^6Br^2$$

qui bout de 140 à 143°; densité = 1,954 à + 15°. Ce bromure d'isopropyle bromé est identique, d'après l'auteur, avec le bromure de propylène. En le traitant par l'acétate d'argent, il a obtenu un acétate bouillant de 180 à 185°, qu'il considère comme identique avec le propylglycol acétique (l'analyse manque). La potasse alcoolique dédouble le bromure d'isopropyle bromé en acide bromhydrique et en propylène monobromé :

$$Є^3H^5Br,$$

bouillant de 56 à 58° ; densité à 13° = 1,40.

En traitant ce propylène monobromé par le brome, l'auteur a obtenu le bromure de propylène monobromé

$$Є^3H^5Br,Br^2$$

sous la forme d'un liquide d'une densité de 2,390 à + 10° et bouillant de 194 à 196°.

La composition et les propriétés de ce corps démontrent son identité avec le bromure de propylène bromé décrit par MM. Cahours et Wurtz.

Ce dernier corps, lorsqu'on le chauffe de 110 à 120° avec de l'acétate d'argent, donne, comme produit principal, du propylène dibromé. On a :

$$\text{Є}^3H^5,Br^3 + \text{Є}^2H^3Ag\Theta^2 = AgBr + \underset{\text{Acide acétique.}}{\text{Є}^2H^4\Theta^2} + \underset{\text{Propylène dibromé.}}{\text{Є}^3H^4Br^2}$$

Celui-ci bout de 127 à 131°; densité à + 15° = 1,98. Chauffé avec du sodium, il dégage un gaz fortement odorant, brûlant avec une flamme éclairante et donnant un précipité jaune dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre. Ce gaz possède, en un mot, toutes les propriétés de l'allylène. En conséquence, l'auteur considère le propylène dibromé comme identique avec le bromure d'allylène.

Le bromure de propylène bromé, préparé avec le bromure d'isopropylé, se comporte avec l'acétate d'argent comme le véritable bromure de propylène bromé.

L'auteur a entrepris quelques expériences pour décider la question de savoir si le propylène bromé est identique avec le bromure d'allyle. Il n'a point réussi à transformer le propylène bromé en un composé allylique en le chauffant, soit avec le sulfocyanure d'argent ou avec une solution alcoolique de sulfocyanure de potassium, soit avec l'oxyde d'argent et l'eau, soit enfin avec l'oxalate ou l'acétate d'argent.

Il n'est point parvenu, d'un autre côté, à le convertir en iodure d'allyle en le faisant réagir sur l'iodure d'argent ou sur l'iodure de potassium. Ces résultats sont négatifs, mais ils ne tranchent pas définitivement la question de l'identité ou de l'isomérie du bromure d'allyle et du propylène monobromé (1).

L'auteur passe ensuite à l'examen des produits de substitution du bromure d'isopropyle

$$\text{Є}^3H^7Br.$$

Il en décrit deux : le bromure d'isopropyle dibromé

$$\text{Є}^3H^5Br^2Br$$

et le bromure d'isopropyle tribromé

$$\text{Є}^3H^4Br^3Br.$$

Le premier n'a pas été obtenu à l'état de pureté. Pour le séparer du second, l'auteur a abandonné à l'air pendant quelques semaines, à une basse température, le liquide dont il avait séparé les portions bouillant

(1) Pour décider cette question, il eût fallu préparer le bromure d'allyle avec l'alcool allylique et comparer ce corps avec le propylène bromé. A. W.

au-dessous de 180° : une partie s'est vaporisée, et le reste s'est pris en une masse cristalline formée par le bromure tribromé

$$C^3H^4Br^3Br.$$

En comprimant cette masse entre des doubles de papier, on en extrait le bromure dibromé

$$C^3H^5Br^2Br$$

qui pénètre dans le papier, dont on peut le séparer à l'aide de la benzine.

Dissous dans l'alcool aqueux et chauffé avec de l'oxyde d'argent, ce bromure

$$C^3H^5Br^3$$

a donné une petite quantité d'un corps que l'auteur considère comme de la glycérine. Il l'a obtenue sous la forme d'un sirop brun, qu'il n'a pas analysé. Traitée par l'iodure de phosphore, cette matière sirupeuse a donné de l'iodure d'allyle. Distillée avec du sulfate acide de potasse, elle a donné de l'acroléine.

Le bromure le plus riche en brome

$$C^3H^4Br^3 = C^3H^4Br^4$$

est solide et se dépose de l'alcool sous forme d'aiguilles blanches. Fondu, il possède une odeur âcre. Il se dissout abondamment dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Il est peu soluble dans l'alcool froid. Il fond à 69 degrés. On ne peut le distiller sans qu'il se décompose.

Ce corps diffère par ses propriétés de ses isomères, le bromure de propylène bibromé (Cahours), le dibromure du glycide dibromhydrique (Reboul) et le tétrabromure d'allylène (Oppenheim).

Après avoir montré comment, par l'alcool isopropylique, on peut passer de l'acétone au bromure de propylène (1), au propylène monobromé, au bromure de propylène bromé, au bromure d'allylène et à l'allylène, l'auteur se demande si l'on pourrait revenir de l'allylène à l'alcool isopropylique et à l'acétone. Il ajoute que si l'on réussissait à combiner l'allylène avec l'acide iodhydrique et à régénérer de l'iodure

(1) M. Friedel a démontré que l'alcool isopropylique dégage du propylène par l'action de l'acide sulfurique, réaction qui marque le passage de l'acétone au propylène. On sait, en outre, qu'en traitant l'acétone par le perchlorure de phosphore il a obtenu les chlorures

$$C^3H^5Cl \quad \text{et} \quad C^3H^6Cl^2.$$

Ajoutons que M. Berthelot a observé en 1857 la formation du propylène et de l'hydrure du propyle par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétone. (A. W.)

d'allyle (1), on aurait trouvé le moyen de passer du propylène bromé à l'alcool allylique et à la glycérine.

Transformation de la benzine en hexylène, par M. L. CARIUS (2).

L'auteur a annoncé, dans une communication antérieure, que la benzine

$$C^6H^6$$

était capable de fixer 3 molécules d'acide hypochloreux pour former la trichlorhydrine phénylénique

$$\left.\begin{matrix}C^6H^6\\H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^3\\Cl^3.\end{matrix}$$

Ce corps est la chlorhydrine d'une matière sucrée

$$\left.\begin{matrix}C^6H^6\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$$

que l'auteur en a séparée. Cette matière sucrée, ainsi obtenue par synthèse, et la chlorhydrine elle-même, sont réduites par l'acide iodhydrique, et l'unique produit de cette réaction est l'iodhydrate d'hexylène ou, dans certaines circonstances, l'hexylène lui-même.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^6\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 + 13HI = C^6H^{12},HI + 6H^2O + I^{12},$$

$$\left.\begin{matrix}C^6H^6\\H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^3\\Cl^3\end{matrix} + 6HI = C^6H^{12} + 3HCl + 3H^2O + I^6.$$

Sur les matières colorantes dérivées de l'aniline, par M. G. STAEDELER (3).

Les matières colorantes dérivées de l'aniline ou de mélanges d'aniline et de toluidine prenant généralement naissance sous l'influence de corps qui leur enlèvent de l'hydrogène, il ne paraissait pas invraisemblable d'admettre que des matières colorantes se produiraient sous l'influence de composés analogues à ces bases, mais moins riches en hydrogène. Tels sont :

L'azobenzol	$C^{12}H^{10}Az^2$
L'hydrazobenzol et la benzidine	$C^{12}H^{12}Az^2$
Le nitrobenzol	$C^6H^5AzO^2$

(1) L'allylène se combine en effet avec l'acide iodhydrique, mais le produit est isomérique et non identique avec l'iodure d'allyle. (Oppenheim.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 71. [Nouv. sér., t. LIX.] Octobre 1865.

(3) *Vierteljahrsch. der naturf. Gesellsch. in Zurich*, t. IX.

M. Staedeler a fait réagir ces composés, soit sur l'aniline et la toluidine, soit sur leurs sels, dans des tubes de verre fermés et soumis pendant environ 2 heures à une température de 180 à 230°. Il a ainsi obtenu des matières colorantes violettes et bleues de nuances vives et pures, qui méritent d'autant plus d'attention que les matières premières servant à leur préparation ne sont point d'un prix élevé.

L'aniline et la nitrobenzine (nitrobenzol) furent obtenues au moyen de l'acide benzoïque préparé avec l'acide hippurique. Cet acide benzoïque était encore légèrement coloré en brun et possédait une odeur urineuse. Pour le purifier, on y ajoute 2 p. % de soude, on fait dissoudre dans 5 fois son poids d'eau bouillante et cristalliser par refroidissement.

La benzine préparée avec l'acide benzoïque ainsi purifié, bouillait à 78° sous une pression de 728 millim.

Elle fut convertie en nitrobenzine en agitant volumes égaux de benzine et d'acide azotique monohydraté tant qu'il y a eu dégagement de chaleur. La nitrobenzine bien purifiée et desséchée bouillait à 205° sous une pression de 730 millim.

La nitrobenzine fut convertie en aniline, en en dissolvant 1 partie dans 1 partie 1/2 d'acide acétique concentré, ajoutant 1 partie 1/2 de limaille de fer, agitant le tout et refroidissant pour éviter une trop forte élévation de température.

L'aniline parfaitement purifiée et déshydratée avait son point d'ébullition à 188° sous une pression de 730 millim. Elle se dissolvait à 22° cent. dans 31,15 parties d'eau.

Une solution de chlorure de chaux la colore en violet magnifique; dissoute dans l'acide sulfurique concentré, elle donne une coloration d'un bleu d'indigo foncé avec le chromate de potasse.

Chauffée avec du sublimé corrosif pulvérisé dans un ballon, elle se colore d'abord en jaune; en remuant, la masse fondue recouvre les parois d'une croûte blanche; en chauffant à plusieurs reprises un peu au-dessus du point d'ébullition, il se produit, probablement sous l'influence simultanée de l'oxygène atmosphérique, une belle coloration violacée. Cette dernière ne peut être confondue avec la couleur du rouge d'aniline.

Si l'on ajoute au mélange de sublimé corrosif et d'aniline pure une seule goutte de toluidine, il se produit immédiatement une coloration rouge magnifique, en chauffant au point d'ébullition.

L'aniline pure, chauffée avec le perchlorure d'étain dans un tube fermé à 160°, devient brune.

Un mélange de 1 équivalent d'aniline pure avec 2 équivalents d'acide arsénique porté à la température de 150 à 160°, se transforme presque entièrement en matières colorantes, dont il sera question plus loin.

La toluidine pure fut préparée au moyen d'acétotoluidine. Elle était parfaitement blanche, ne se colorait pas à l'air; point de fusion à 45° et point d'ébullition entre 205 et 206° sous 730 millim. de pression. La différence des points d'ébullition de l'aniline et de la toluidine est donc de 18°.

L'azobenzol fut préparé au moyen d'un mélange de 1 partie de nitrobenzine ammoniacale bouillant à 205°, avec 1 partie d'hydrate de potasse et 8 parties d'alcool qu'on fit bouillir pendant environ une heure dans un appareil disposé de manière à faire refluer dans le mélange l'alcool volatilisé et condensé. L'alcool ayant été ensuite chassé par distillation simple, le résidu fut chauffé plus fortement tant qu'il passa de l'aniline et de l'azobenzol.

Le résidu final renferme beaucoup d'oxalate de potasse.

Le produit distillé fut débarrassé d'aniline par l'acide chlorhydrique et l'azobenzol purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther.

On obtint de magnifiques cristaux d'azobenzol, ressemblant au bichromate de potasse, représentant en poids la moitié de la nitrobenzine employée.

1° *Azobenzol et aniline.* — En chauffant dans un tube fermé soit de l'azobenzol pur, soit un mélange d'azobenzol et d'aniline pure à 230°, il n'y eut point de réaction.

Du chlorhydrate d'aniline seul ou mélangé avec son équivalent d'aniline ne subit pas non plus d'altération sensible.

Dans le dernier cas il se produit, entre 150 et 160°, une matière violacée, à 200 et 230° une matière résineuse bleue, mais en minime quantité et dont la formation peut être due à l'oxygène de l'air renfermé dans le tube.

En chauffant 2 équivalents chlorhydrate d'aniline avec 1 équivalent d'azobenzol, le mélange se colore à 170° en beau violet, et en portant lentement la température à 230°, en bleu très-foncé.

La masse refroidie, épuisée à plusieurs reprises par l'eau bouillante, a cédé une matière colorante violette combinée à de l'acide chlorhydrique.

La majeure partie n'est point attaquée, mais, traitée par l'alcool, elle s'y dissout, en laissant une matière humique insoluble, avec une couleur bleue pure, et la solution évaporée fournit une masse bril-

lante, à reflets cuivrés, tout à fait semblable au bleu d'aniline commercial.

Pour purifier le violet, la solution aqueuse fut concentrée, précipitée à froid par la soude, le précipité brun violacé lavé et enfin redissous dans l'alcool, à l'exception d'un petit résidu insoluble de couleur foncée.

La solution alcoolique violette, additionnée d'acide chlorhydrique, prit une teinte violacée plus bleuâtre, qui, par la concentration et l'évaporation, se transforma en bleu pur. Après que tout l'acide chlorhydrique libre eut été chassé, le résidu desséché était cuivré et donna avec de l'eau une magnifique solution violette, tandis qu'une petite quantité de matière colorante bleue resta insoluble.

En chauffant un mélange d'équivalents égaux d'azobenzol et de chlorhydrate d'aniline à la température indiquée, on obtient les mêmes matières colorantes et de l'azobenzol non attaqué. Ce dernier, ainsi qu'une substance brune, peut être éliminé en traitant la masse froide et pulvérisée par une certaine quantité d'alcool faible et froid.

2° *Azobenzol et toluidine.* — Un mélange de 2 équivalents de chlorhydrate de toluidine et de 1 équivalent d'azobenzol fut chauffé graduellement à 230°. La masse, presque noire et ne paraissant bleue qu'en couches très-minces, fut épuisée par l'eau bouillante, qui s'empara de la toluidine non décomposée et d'une matière colorante d'un beau rouge rubis, dont la nuance fut encore rehaussée par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique. Cette matière colorante est plus soluble dans l'eau que le chlorhydrate de toluidine; la soude la précipite de sa solution, et l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, la redissout avec coloration d'un rouge rubis.

Les dernières extractions par l'eau bouillante donnent une solution d'une matière colorante violette, présentant une grande analogie avec celle obtenue par l'aniline et l'azobenzol. Mais en abandonnant la solution à l'air, il se dépose peu à peu une matière d'un bleu violacé et la liqueur présente une coloration rouge de fuchsine, mais extrêmement faible. La substance violette déposée se redissout avec une coloration lilas dans l'acide chlorhydrique faible, en laissant quelques flocons bleus insolubles.

Le résidu principal, épuisé par l'eau bouillante, traité par l'alcool, fournit une solution bleue, mais il reste une assez grande quantité de matière humique insoluble.

La solution bleue n'est du reste pas très-pure et prend par l'addition de l'eau une teinte violacée, qui disparaît de nouveau par une addition

d'acide chlorhydrique. Par l'évaporation de la solution alcoolique on obtient un résidu bronzé un peu noirâtre, qui ne présente pas les reflets cuivrés de la matière colorante bleue préparée avec l'aniline et l'azobenzol.

3° *Aniline et nitrobenzine.* — On peut chauffer ensemble des mélanges d'aniline et de nitrobenzine à 200°, dans des tubes fermés, sans qu'il y ait réaction, tandis que la nitrobenzine réagit énergiquement sur le chlorhydrate d'aniline.

En chauffant un mélange de 2 équivalents de chlorhydrate d'aniline avec 1 équivalent de nitrobenzine, on observe déjà à 150° une coloration violette; en élevant la température, la couleur devient de plus en plus foncée et finalement bleue. Lorsqu'on ne chauffe qu'à 180°, même pendant plusieurs heures, la masse bleue renferme encore beaucoup de nitrobenzine, tandis qu'en maintenant le mélange pendant plusieurs heures à 230°, la masse noire et agglutinée ne contient plus de nitrobenzine, mais, par contre, de l'aniline libre.

En épuisant la masse par l'eau bouillante, on obtient une solution d'un bleu foncé, légèrement violacé, qui, par l'addition d'un alcali, devient presque rose. Malgré l'intensité de la coloration, il n'y a que fort peu de matière colorante en solution.

Des ébullitions répétées avec de l'eau fournissent finalement des solutions d'un bleu plus pur, mais encore plus pauvres en matières colorantes; elles rougissent comme les précédentes par les alcalis et redeviennent bleues par une addition d'acide chlorhydrique.

Pour extraire complétement ce principe colorant, la masse fut traitée par de l'acide chlorhydrique étendu; la solution filtrée ainsi obtenue était d'un bleu pur par transmission, mais opaque et d'un rouge de sang par réflexion.

Cette solution ne contenait également qu'un peu de matière colorante qui se précipite en la sursaturant par la soude.

Les flocons se dissolvent presque complétement dans l'alcool; le faible résidu insoluble se dissout en bleu dans l'acide chlorhydrique.

La solution alcoolique, lorsqu'elle ne renferme que peu de matière colorante, est rose ou légèrement violacée, et par réflexion opaque et d'un rouge pur semblable à celui de l'iodure de mercure.

Lorsqu'elle renferme plus de matière colorante, elle est bleue par transmission et rouge violacé par réflexion. L'addition d'acide chlorhydrique ramène la coloration au bleu pur et détruit le dichroïsme.

La majeure partie de la masse colorée était restée insoluble dans l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique et constituait une

matière pulvérulente noirâtre, qui se dissolvait presque complétement dans l'alcool, laissant un peu d'ulmine pour résidu. La solution alcoolique est d'un bleu pur, n'est point rougie par les alcalis et donne par l'évaporation un résidu cuivré, qui paraît identique avec le bleu obtenu par l'azobenzol et l'aniline.

La formation de ces matières colorantes dépend en grande partie des proportions dans lesquelles on mélange le chlorhydrate d'aniline et la nitrobenzine avant de chauffer.

Lorsqu'on emploie équivalents égaux de ces deux substances, la réaction est encore très-incomplète à 150°; on distingue deux couches, dont l'inférieure est violet bleuâtre et la supérieure brun rougeâtre; à 180° les couches acquièrent une nuance plus foncée, et si l'on chauffe pendant quelques heures à 230°, on obtient une masse goudronneuse, presque noire, qui ne paraît bleue qu'en couches très-minces. En distillant la masse avec de l'eau, il passe beaucoup de nitrobenzine non altérée et l'on obtient une solution violette, tandis qu'il reste un résidu comparativement peu abondant. Ce dernier, à l'exception de quelques flocons noirâtres, se dissout dans l'alcool; la solution est d'un beau bleu et fournit par l'évaporation à siccité un résidu couleur de bronze.

La majeure partie de la matière colorante se retrouve dans la solution aqueuse; elle est précipitée par la soude sous forme de précipité brun, tandis que la liqueur reste colorée en rose. Ce précipité se redissout dans l'alcool avec une couleur rouge cerise, et la solution fournit par l'évaporation un résidu à reflets vert bronzé, qui se redissout dans l'alcool avec la coloration primitive; cette dernière, par l'addition d'acide chlorhydrique, devient plus bleuâtre. En évaporant cette solution acidulée, dont la coloration violette est réellement très-belle, de manière à chasser l'excès d'acide, il reste un résidu violet bronzé, tout à fait soluble dans l'eau avec une couleur violette, qui gagne encore par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on ajoute au mélange de chlorhydrate d'aniline et de nitrobenzine une assez forte dose d'alcool pour qu'il y ait solution, il n'y a plus de réaction, même en chauffant jusqu'à 200°.

4° *Toluidine et nitrobenzine.* — En chauffant un mélange de 2 équivalents de chlorhydrate de toluidine avec 1 équivalent de nitrobenzine, on obtient à 180° une masse brunâtre, à demi fondue, qui, à 230°, devient goudronneuse et d'un brun verdâtre sale.

En distillant le produit avec de l'eau, il passe une quantité assez notable d'aniline, qui doit provenir, du moins en partie, de la nitro-

benzine. La solution aqueuse est colorée en brun verdâtre, le résidu insoluble, très-abondant, est noir, résineux, friable, et donne avec l'alcool une solution brune, en laissant un nouveau résidu d'un corps ulmique. Il ne s'était point formé de matière colorante.

5° *Hydrazobenzol et benzidine.* — Pour la préparation de l'hydrazobenzol

$$\text{G}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^{2},$$

on fit dissoudre du gaz ammoniac dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il se fût notablement échauffé, puis on ajouta de l'azobenzol tant qu'il pouvait s'en dissoudre à cette température.

On fit ensuite passer dans la solution alcoolique ammoniacale un courant d'hydrogène sulfuré assez rapide ; la liqueur devint graduellement d'un brun foncé, puis de nouveau d'une teinte plus claire, tandis que la majeure partie de l'hydrazobenzol se déposait en cristaux incolores. Ces derniers furent recueillis, lavés avec de l'alcool étendu, et par l'addition d'eau on précipita de toutes les solutions alcooliques les petites quantités d'hydrazobenzol qu'elles retenaient encore. Cet hydrazobenzol fut purifié par cristallisation.

En chauffant l'hydrazobenzol seul à 180° dans un tube fermé, il se transforme en un liquide huileux rouge, qui, à 230°, devient d'un vert olive sale et ne se solidifie pas par le refroidissement. En traitant la masse par l'acide chlorhydrique, beaucoup d'aniline entre en solution, et il se dépose de l'azobenzol souillé par une matière étrangère de couleur foncée.

L'hydrazobenzol se comporte donc, dans ces conditions, comme à la distillation sèche ; il se dédouble en azobenzol et aniline, et le liquide huileux rouge obtenu à 180° semble démontrer que cette décomposition s'opère, au moins partiellement, à une température qui n'est pas trop élevée.

Si, pour opérer la transformation de l'hydrazobenzol en son isomère la benzidine, on le met en contact avec de l'acide chlorhydrique concentré, il y a une réaction très-violente, élévation considérable de température et décomposition à peu près complète avec production, non de benzidine, mais d'une masse verdâtre et violacée, qui se dissout partiellement dans l'eau bouillante avec une couleur violacée.

Il paraît que, par cette décomposition violente, l'hydrazobenzol donne naissance à de l'azobenzol et à du chlorhydrate d'aniline qui, à la faveur de la température élevée, réagissent l'un sur l'autre et donnent naissance à un peu de violet d'aniline.

Pour préparer la benzidine il faut donc traiter l'hydrazobenzol par

l'acide chlorhydrique étendu ; on évapore à siccité au bain-marie et l'on fait cristalliser le résidu en le dissolvant dans l'eau bouillante. Avec le chlorhydrate de benzidine peu soluble, on obtient encore un autre chlorhydrate beaucoup plus soluble, mais en quantité beaucoup plus petite. L'auteur n'a point examiné particulièrement ce dernier produit. En chauffant le chlorhydrate de benzidine dans un tube fermé, il se fonce en couleur sans fondre et fournit à 230° une masse agglutinée, sale, qui se dissout en grande partie dans l'eau bouillante. Par le refroidissement il se dépose des cristaux incolores de chlorhydrate de benzidine non altérés.

Un mélange d'équivalents égaux de chlorhydrate de benzidine et d'azobenzol ne fournit pas non plus de matière colorante. On obtient à 230° une masse brune, gluante, dont l'eau bouillante extrait du chlorhydrate de benzidine. Le résidu se dissout en partie dans l'alcool, laissant insoluble une matière noirâtre. La solution alcoolique est jaune et renferme de l'azobenzol.

Lorsqu'on chauffe équivalents égaux d'aniline et de chlorhydrate de benzidine à 230°, la benzidine est à peine attaquée ; on trouve les cristaux imprégnés d'aniline mélangée d'une petite quantité d'une substance résineuse qui se dissout dans l'alcool avec une couleur bleue.

Il résulte de ces expériences que l'aniline pure, exempte de toluidine, peut donner naissance à de belles matières colorantes violettes et bleues, et il paraît que c'est surtout le bleu qui prend naissance lorsqu'on fait réagir l'azobenzol ou le nitrobenzol sur 2 équivalents de chlorhydrate d'aniline.

L'aniline commerciale et la nitrobenzine ordinaire fournissent aussi ces matières colorantes, mais elles sont moins pures et moins belles lorsque l'aniline renferme beaucoup de toluidine.

M. Staedeler a également étudié, conjointement avec M. Mery, l'action de l'acide arsénique sur les sels d'aniline et de toluidine parfaitement purifiés.

Ils n'ont communiqué qu'un abrégé sommaire de leurs résultats. L'aniline avait été préparée soit au moyen d'acide hippurique, soit avec de l'acétanilide, et bouillait à 188° sous une pression barométrique de 730 millimètres.

L'acide arsénique avait été obtenu en traitant l'acide arsénieux par l'acide azotique, évaporant à siccité et dissolvant la masse dans son poids d'eau. Il contenait 43,5 p. % d'anhydride arsénique. En chauffant très-graduellement 1 partie d'aniline (provenant de l'acide benzoïque) et 3 parties d'acide arsénique aqueux (environ équivalents égaux) à 160°,

il se dégage dès le début beaucoup d'aniline avec la vapeur d'eau, et l'on obtient une masse presque noire, d'autant plus soluble dans l'eau bouillante que le maximum de température a été maintenu moins longtemps.

La solution aqueuse est d'un rouge violacé et d'une nuance d'autant plus belle qu'on a chauffé la masse moins fortement. Mais la nuance est toute différente de celle du rouge de fuchsine. Le résidu, insoluble dans l'eau, cède à l'alcool une matière colorante violette; il reste un résidu humique partiellement soluble dans l'alcool avec une nuance violacée.

On ne trouve pas de matière colorante bleue comme produit de la réaction. En chauffant 1 partie de la même aniline avec 6 parties d'acide arsénique liquide (rapport des équivalents :: 1 : 2), il ne distille point d'aniline avec les vapeurs d'eau; ce n'est que vers la fin de l'opération, lorsque la masse se boursouffle fortement à 160°, qu'apparaissent quelques gouttelettes huileuses renfermant de l'aniline.

Le produit se comporte avec l'eau et l'alcool comme celui de l'opération précédente, seulement la proportion de la matière humique est notablement plus forte.

L'aniline préparée avec l'acétanilide se comporte d'une manière analogue. La solution alcoolique est d'un violet pur, la solution aqueuse d'un rouge violacé très-vif, comme un mélange de fuchsine et de violet d'aniline.

Les auteurs, se basant sur les résultats obtenus en ajoutant 1/2 à 1 % de toluidine à de l'aniline chimiquement pure, admettent que l'aniline préparée au moyen de l'acétanilide renfermait encore de petites quantités de toluidine, 1/2 à 1 %, qui, cependant, suffisaient pour faire apparaître les caractères de la fuchsine dans le produit de la réaction.

En chauffant un mélange de 2 équivalents de toluidine avec 1 équivalent d'aniline en présence de 3 fois son poids d'acide arsénique liquide (approximativement 1 équivalent de base sur 1 équivalent d'acide), il ne distille ni aniline ni toluidine; l'eau condensée est parfaitement claire; ce n'est qu'en maintenant la température pendant assez longtemps à 160° qu'on remarque dans le col de la cornue une apparence de produits huileux. En arrêtant l'opération à ce point, la masse se dissout presque complétement dans l'eau et présente une teinte d'un rouge de fuchsine d'une grande beauté.

L'acide arsénique ayant été trouvé réduit pour la majeure partie à

l'état d'acide arsénieux, ces résultats confirment l'équation suivante de formation de la rosaniline (1) :

$$2\,C^7H^9Az + C^6H^7Az + 3\,O = 3\,H^2O + C^{20}H^{19}Az^3$$

Toluidène Aniline

Sur le pyroxyle ammoniacal, par **M. John SPILLER. F. C. S.** (2).

Dans les *Comptes-rendus* du 30 mai 1864 et du 28 août 1865, M. Blondeau a fait connaître de nouveaux produits ammoniacaux très-intéressants, dérivés de la poudre-coton. M. Spiller, à l'occasion du grand travail de M. Abel sur le pyroxyle, auquel il a collaboré, soumit ces mêmes composés à quelques expériences. Leur préparation doit toujours être faite sur une petite échelle. On opère convenablement de la manière suivante :

40 à 50 grains (2,5 à 3 grammes) de coton-poudre sont placés dans un ballon à long col disposé dans un bain-marie chauffé entre 39° et 49° cent., et l'on y verse une solution aqueuse d'ammoniaque, d'une densité de 0,880, par petites portions de 8 à 10 gouttes à la fois. On bouche le ballon imparfaitement; l'opération dure de une à deux heures. La couleur du pyroxyle passe rapidement du blanc au jaune et finalement à un brun roussâtre, tandis que ses propriétés physiques se modifient au point de présenter une masse tendre, friable, quoique conservant une apparence fibreuse. Les propriétés explosives restent à peu près intactes.

Lorsqu'on essaye d'opérer sur des quantités plus considérables ou qu'on cherche à hâter la transformation par une plus forte élévation de température, on s'expose à des détonations très-violentes : cet accident est arrivé plusieurs fois à M. Spiller dans le cours de ses recherches.

D'après M. Blondeau, la *pentamide cellulo-nitrique*

$$C^{24}H^{20}O^{20}(AzO^4)^5,(AzH^2)^5 \text{ (ancienne notation)}$$

possède la propriété de se combiner à l'acide chlorhydrique et constitue alors une sorte de composé salin, représenté par la formule

$$C^{24}H^{20}O^{20}(AzO^4)^5(AzH^2)^5(HCl)^5$$

qui lui-même constitue une poudre fortement explosive, mais qui ne présente pas comme le pyroxyle l'inconvénient de se décomposer à la tempé-

(1) Voy. E. Kopp, *Bullet. Soc. chim.*, 1864, nouvelle série, t. I, p. 208.

(2) *Chemical News*, 1865, t. XII, 22 déc. p. 296.

rature ordinaire, ni même à la température de 100°. Ce même composé doit aussi se produire en faisant bouillir de la poudre-coton dans une dissolution assez concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, lavant à grande eau et faisant sécher au soleil. Ce nouveau pyroxyle détone à la même température que l'ancien, mais les produits de la détonation sont différents, car, indépendamment de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau, M. Blondeau y a constaté la présence du cyanogène, du chlorhydrate d'ammoniaque, auxquels viennent se joindre de l'acide chlorhydrique, de l'azote et de l'hydrogène libre.

Les résultats de la réaction seraient représentés par l'équation :

$$C^{24}H^{20}O^{2}(AzO^{4})^{5}(AzH^{2})^{5}(HCl)^{5} = C^{20}O^{20} + H^{20}O^{20} + C^{2}Az + 3(AzH^{4}Cl) + Az^{5} + 2HCl + H.$$

M. Spiller, dans l'espoir que ce composé serait soluble dans l'éther et l'alcool et pourrait être utilisé pour la préparation d'un collodion qui, par l'addition d'azotate d'argent, deviendrait immédiatement et avantageusement applicable au procédé photographique collodio-chloruré, essaya la préparation indiquée par M. Blondeau.

Il répéta l'expérience à plusieurs reprises et avec diverses espèces de pyroxyle, mais il ne réussit jamais à fixer la moindre quantité appréciable de chlore ou d'amidogène sur le pyroxyle en le faisant bouillir avec une solution de sel ammoniac. Évidemment l'autre mode de formation, reposant sur la production préalable de la pentamine et sa combinaison ultérieure avec l'acide chlorhydrique, ne serait point pratique.

M. Spiller opéra alors avec des quantités pesées de pyroxyle (tant de trinitro-cellulose très-explosive qu'avec des produits nitrés inférieurs employés usuellement à la préparation du collodion), mais, quoiqu'il eût opéré très-exactement d'après les indications de M. Blondeau, le produit bien lavé (jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus précipitées par l'azotate d'argent) et séché à l'air n'indiqua aucune augmentation de poids.

Cela aurait dû cependant arriver, comme le prouve l'inspection des chiffres suivants :

	Pyroxyline.		Pantamine chlorée.
C^{24}	144	C^{24}	144
H^{20}	20	H^{20}	20
O^{20}	160	O^{20}	160
$5AzO^{5}$	270	$5AzO^{4}$	230
		$5AzH^{2}$	80
	594	$5HCl$	182
			816

Le pyroxyle ammoniacal jaune est peu soluble dans l'alcool, mais assez soluble dans l'esprit de bois et dans un mélange d'éther et d'alcool; il ne peut guère être utilisé pour collodion, d'abord à cause de sa coloration, ensuite parce qu'il fournit une pellicule opaque et pulvérulente.

Sur l'oxyammoniaque ou hydroxylamine, par **M. W. LOSSEN** (1).

Parmi les produits qui résultent de l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide azotique ou les azotates, on a signalé jusqu'ici des composés inférieurs d'oxygène et d'azote ainsi que de l'ammoniaque. Dans certaines conditions, cette réaction donne naissance à un corps dont la composition est représentée par la formule

$$AzH^3O \ (2).$$

L'auteur n'a pas encore obtenu ce corps à l'état de pureté, mais à l'état de combinaison saline, car le corps en question joue le rôle de base. Il le désigne sous le nom d'*oxyammoniaque* ou d'*hydroxylamine*.

L'oxyammoniaque se forme par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'étain sur l'azotate d'éthyle (éther azotique). On emploie pour 50 parties d'éther azotique 120 parties d'étain et 500 parties d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,12. Le mélange s'échauffe au bout de quelque temps sans qu'il se dégage des quantités notables d'hydrogène. La réaction terminée, on chauffe le liquide pour chasser l'alcool régénéré, et, s'il y a lieu, l'excès d'éther azotique, puis on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur filtrée fournit par l'évaporation d'abord des cristaux de sel ammoniac, et puis du chlorhydrate d'oxyammoniaque ou d'hydroxylamine. Lorsqu'on fait bouillir le résidu avec de l'alcool absolu, ce dernier sel se dissout et le sel ammoniac reste en grande partie à l'état insoluble.

Les dernières traces de ce composé ont été précipitées à l'aide du chlorure de platine avec lequel le chlorhydrate d'oxyammoniaque ne se combine pas. Il se dépose par le refroidissement de la solution alcoolique suffisamment concentrée, et peut être purifié par plusieurs cristallisations.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv, sér., t. I, p. 551. Novembre 1865.

(2) $H=1$; $O=16$; $C=12$.

L'action de l'hydrogène naissant sur l'éther azotique peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Ether azotique.}}{C^2H^5AzO^3} + 6H = \underset{\text{Oxyammoniaque.}}{AzH^3O} + H^2O + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5,HO.}$$

L'analyse du chlorhydrate d'hydroxylamine conduit à la formule AzH^3O,HCl. Ce sel se dépose de sa solution alcoolique en longs cristaux prismatiques analogues à ceux de l'urée. Par l'évaporation spontanée de ses solutions aqueuses, on obtient de grandes tables hexagonales irrégulières. Il ne s'altère point de 100 à 110°. A une température plus élevée, il fond et se décompose avec un vif dégagement de gaz. Ces gaz sont l'azote, l'acide chlorhydrique, auxquels s'ajoutent de la vapeur d'eau et du sel ammoniac.

Le sulfate d'oxyammoniaque est très-soluble dans l'eau. L'alcool le précipite en aiguilles de sa solution aqueuse. Il renferme

$$2AzH^3O,H^2SO^4.$$

L'oxalate se dépose en prismes brillants de sa solution aqueuse concentrée. Il renferme :

$$2AzH^3O,C^2H^2O^4.$$

Le phosphate a été obtenu à l'état cristallisé.

L'azotate a été obtenu sous la forme d'un liquide visqueux soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé, il laisse dégager de grandes quantités de bioxyde d'azote

$$AzH^3O + HAzO^3 = 2H^2O + 2AzO.$$

La base qui forme ces différents sels n'a pas pu être isolée de sa solution aqueuse, soit parce qu'elle se décompose facilement, soit parce qu'elle passe avec les vapeurs aqueuses. Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à une solution concentrée d'un sel d'oxyammoniaque, il se manifeste un vif dégagement de gaz azote, et il se forme de l'ammoniaque

$$3AzH^3O = 2Az + AzH^3 + 3H^2O.$$

On peut obtenir des solutions de la base libre en décomposant le sulfate par une quantité d'eau de baryte exactement suffisante, ou par une solution alcoolique de potasse. Dans ce dernier cas, on précipite le sulfate de potasse par l'alcool. On peut faire bouillir cette solution sans qu'on remarque une décomposition bien manifeste. Lorsqu'on l'évapore, il ne reste rien. Lorsqu'on la distille et qu'on sature le produit par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange de chlorhydrate d'oxyammoniaque et de chlorure d'ammonium.

Le cyanhydrate d'oxyammoniaque serait isomérique avec l'urée. Lorsqu'on évapore une solution d'oxyammoniaque saturée d'acide cyanhydrique, on obtient un résidu qui n'est point un cyanhydrate, et qui diffère aussi de l'urée.

Lorsqu'on broie du chlorhydrate d'oxyammoniaque avec de l'oxyde cuivrique, on remarque à la température ordinaire un dégagement de gaz où l'on a pu reconnaître la présence du bioxyde d'azote.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur les variations de la néfrozymase dans l'état physiologique et dans l'état pathologique, par M. A. BÉCHAMP (1).

L'auteur a signalé antérieurement l'existence dans l'urine normale d'un ferment soluble (*zymase*). Il résume dans trois tableaux les variations de cette substance dans l'état physiologique. Pour obtenir les nombres qui y sont inscrits, il précipite un certain volume d'urine par un volume triple d'alcool à 90° centigr.; le précipité est recueilli sur un filtre taré, lavé avec de l'alcool à 75° centigr., desséché à 100°, pesé et incinéré ; le poids des cendres est déduit du poids du précipité total ou avant celui de la matière organique, c'est-à-dire du ferment sec, car, suivant l'auteur, l'acide urique ou les urates sont dissous intégralement par l'alcool.

L'influence du sexe, de l'âge, du régime et de diverses autres circonstances est mise en évidence dans ces tableaux. L'urine de l'homme est plus riche en ferment que celle de la femme, et dans tous les cas, pour un même régime, c'est l'urine de la nuit qui en contient le plus.

Un quatrième tableau résume les influences pathologiques. Les urines les plus riches en albumine sont celles qui contiennent le moins de ferment. Outre l'albumine ordinaire, M. Béchamp admet dans l'urine une autre variété d'albumine non coagulable par la chaleur, mais précipitable par l'alcool, et néanmoins encore soluble après la précipitation, de même que la *néfrozymase*, mais sans action sur l'empois d'amidon.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 251 (1865).

Sur la fermentation de l'urine, par M. A. BÉCHAMP (1).

Dans la fermentation spontanée de l'urine il se produit, indépendamment du carbonate d'ammoniaque, de l'alcool, de l'acide acétique, de l'acide benzoïque et probablement encore d'autres produits.

Pour démontrer la formation de ces corps, on sature l'urine fermentée et filtrée par l'acide sulfurique. La liqueur acide est distillée au tiers dans un bain de chlorure de calcium. Pour trouver l'alcool dans ce premier tiers on le sature par du carbonate de soude, et on distille pour concentrer l'alcool; 6 litres d'urine fournissent 1 gramme à 1gr,5 d'alcool.

Le résidu, séparé de l'alcool, est réuni aux deux autres tiers et saturé par le carbonate de soude. Les liqueurs étant concentrées sont décomposées par l'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi de l'acide benzoïque, qu'on recueille sur un filtre, et une liqueur dans laquelle on verse du carbonate de soude et qui fournit de l'acétate de soude cristallisé.

La néfrozymase disparaît en partie pendant la fermentation. L'auteur a cru distinguer dans cette fermentation au moins trois formes de vibrions ou de bactéries, et il pense que ces mêmes organismes, en vivant dans l'eau sucrée, sont capables d'engendrer de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acide acétique et de l'acide butyrique.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Absorption de l'acide sulfureux et production du soufre, par la Société des mines de zinc de Stolberg.

L'acide sulfureux provenant du grillage des minerais, des pyrites ou d'autres sources et qui est souvent perdu dans l'air a une fâcheuse influence sur la végétation. Dans ce procédé, on le fait absorber par du sulfure de sodium. Il est d'abord conduit dans des tuyaux pleins d'eau qui refroidissent les gaz, puis dans d'autres tuyaux inclinés contenant le sulfure de sodium. Sous l'influence de la vapeur d'eau, il se forme de l'hyposulfite de soude et du soufre, qui sont entraînés dans

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 374 (1865).

des barriques où on les recueille; tandis que les gaz, attirés par une cheminée d'appel et à peu près débarrassés d'acide sulfureux, se perdent dans l'air.

Le mélange séché de soufre et d'hyposulfite de soude est distillé ; le soufre est recueilli, et il reste dans le récipient du sulfate de soude et du sulfure de sodium. On reprend ce résidu par l'eau à 33° ; on filtre, on évapore jusqu'à cristallisation du sulfate de soude, qui, calciné avec du charbon, donne de nouveau du sulfure de sodium, lequel est ajouté à celui qui se trouve dans l'eau-mère et sert, comme on le voit, indéfiniment à la reproduction du soufre. (*Brevet*).

Action clarifiante du sulfate d'alumine sur les eaux bourbeuses, par M. C. JEUNET.

On sait que l'on peut obtenir la clarification des liquides au moyen de l'alun ou des sulfates d'alumine; on ne s'était pas encore rendu compte de la quantité de ce réactif qui est nécessaire pour obtenir ce résultat. Cette quantité est très-minime, il suffit de 3 à 4 grammes pour clarifier dix litres de l'eau la plus bourbeuse. La clarification s'opère en quelques minutes par l'addition du réactif alors qu'elle ne se ferait spontanément qu'au bout de plusieurs jours et moins complétement.

Une eau ainsi clarifiée est bien un peu plus riche en sulfate de chaux, mais elle est aussi plus riche en gaz. L'emploi du sulfate d'alumine est préférable à celui de l'alun qui introduirait en outre du sulfate de potasse.

Le travail de l'auteur, exécuté au laboratoire de chimie de l'École d'Alger, a été fait en vue de l'épuration des eaux saumâtres du sud de l'Algérie. Bw.

Procédé de condensation du gaz ammoniac, par M. KNAB.

Le chlorure de calcium sec absorbe son poids de gaz ammoniac sec, qu'il dégage très-facilement sous l'influence de la chaleur, de telle façon que le chlorure peut servir indéfiniment (?). C'est cette condensation du gaz ammoniac qui constitue la découverte de M. Knab. Ce procédé a de grands avantages.

1° Le chlorure saturé d'ammoniac est une poudre sèche, *facile à transporter*.

2° Le chlorure de calcium a fort peu de valeur.

3° Tandis que l'eau ne contient que 20 p. % de gaz ammoniac, le chlorure de calcium en contient 50 p. %, d'où, frais d'emballage, de

transport, d'emmagasinage trois fois moins coûteux, avantage considérable pour les applications et notamment pour l'appareil à fabriquer la glace de M. Carré (Il reste à régénérer l'ammoniaque sur place).

Bw.

Poudre à canon, par M. EHRHARDT.

L'inventeur propose l'introduction du tannin dans la composition de la poudre; voici les recettes qu'il donne comme étant les meilleures :

Poudre de mine.

Chlorate de potasse	1/2 partie.
Nitrate de potasse	1/2 —
Tannin ou cachou	1 —
Charbon	2 —

Poudre de guerre.

Chlorate de potasse	1 partie.
Azotate de potasse	1 —
Tannin	1 —

Poudre pour les obus.

Chlorate de potasse	1 partie.
Tannin	1 —

(*Brevet.*)

Transformation de l'azotate de soude en azotate de potasse, par M. CORDURIÉ.

L'auteur prépare des dissolutions concentrées et équivalentes d'azotate de soude et de chlorure ou de sulfure de baryum; il en opère le mélange, et l'azotate de baryte, qui est peu soluble, se précipite; on lave celui-ci et on le fait bouillir avec du sulfate de plomb qui le transforme en azotate de plomb et produit en même temps du sulfate de baryte (et un peu de sulfure ou de chlorure de plomb).

L'azotate de plomb est ajouté ensuite à une solution de sulfate de potasse; il y a production d'azotate de potasse et de sulfate de plomb. Ce dernier, bouilli avec du *carbonate de potasse*, donne lieu à du carbonate de plomb, dont on peut se servir comme d'une sorte de céruse, et à du sulfate de potasse, lequel sert de nouveau à la production du sulfate de plomb. (*Brevet.*) Il n'y a dans ces jeux de formules rien de bien sérieux !

Bw.

Sur le noir d'aniline, par M. Alf. PARAF et par M. ROSENSTIEHL (1).

Depuis l'introduction dans l'industrie de l'emploi du sulfure de cuivre conjointement avec le chlorate de potasse pour la production du noir d'aniline (procédé de M. Ch. Lauth), deux autres procédés ont été publiés, l'un par M. Paraf, l'autre par M. Rosenstiehl.

M. Paraf opère de la manière suivante :

Dans une solution aqueuse d'acide hydrofluosilicique marquant 8° B. on dissout du chlorhydrate d'aniline, on épaissit et on imprime sur tissu préparé ou plaqué en chlorate de potasse. Le noir se produit par oxydation dans le fixage. On peut aussi ajouter le chlorate de potasse à la couleur, mais alors il faut faire usage de doubliers spéciaux. A la température de 33° à 35° centigr., voici ce qui se passe :

L'acide hydrofluosilicique forme du fluosilicate de potasse; l'acide chlorique est mis en liberté, agit sur l'acide chlorhydrique de l'hydrochlorate d'aniline, produisant un mélange de chlore libre et d'autres composés intermédiaires de chlore et d'oxygène, qui par leur réaction sur l'aniline produisent le noir. Comme l'a déjà démontré M. Camille Koechlin (2), une des conditions essentielles de production du noir d'aniline c'est l'acidité de la couleur. Les expériences de M. Paraf en sont une confirmation.

En préparant du fluosilicate d'aniline neutre (qu'on peut obtenir en belles paillettes blanches très-solubles dans l'eau) et en y ajoutant du chlorate de potasse en solution, on obtient un précipité de fluosilicate de potasse et du chlorate d'aniline très-soluble. Ce dernier peut être porté à l'ébullition sans qu'il s'y montre trace de noir; mais il suffit d'ajouter une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, pour qu'il se forme immédiatement un précipité noir.

D'après M. Paraf, son noir d'aniline s'associe très-bien à toutes les couleurs garance et garancine ou alizarine, puisque ne contenant pas trace de métal ou d'oxyde métallique, il n'altère pas ces garances; de plus il ne verdit pas à l'air, et l'on opère avec lui exactement comme avec un noir en campêche.

M. Rosenstiehl propose et conseille comme agent producteur du noir l'emploi du chlorate d'ammoniaque associé au chlorure ou chlor-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1865. Août, p. 345, et nov., p. 436.

(2) Cam. Koechlin : Sur le noir des alcaloïdes (*Bulletin de la Société chimique*, Décembre 1865, p. 488.

hydrate d'aniline. En effet, le chlorate d'ammoniaque a la propriété, en se desséchant, de se décomposer d'une manière lente et continue en chlore, oxygène, eau et azote, et il est permis de croire que le chlore et l'oxygène en agissant sur l'aniline produisent le noir.

On prépara, pour servir de types, trois couleurs au noir d'aniline connues :

Une au tartrate d'aniline et sulfure de cuivre;

Une au chlorure d'aniline et sulfure de cuivre;

Une à l'acide fluosilicique.

Et comme noirs nouveaux, des noirs :

Au chlorate d'ammoniaque et chlorure d'aniline;

Au chlorate d'aniline seul;

Au chlorate d'aniline avec diverses proportions de chlorure d'aniline;

Au bisulfate d'ammoniaque mélangé de chlorate de potasse.

Pour rendre ces essais comparables, on employa pour tous la même quantité d'aniline et de chlorate de potasse et des quantités équivalentes des autres chlorates, et on ramena tous les mélanges au même volume à l'aide d'un épaississant composé d'amidon grillé et de gomme adragante.

Les échantillons furent imprimés en même temps au rouleau, exposés pendant 40 heures à la chambre d'oxydation, passés au carbonate de soude et au bichromate de potasse, puis séchés.

Pour la beauté de la nuance, les échantillons se classèrent comme il suit :

1° Noirs au sulfure de cuivre et au chlorate d'ammoniaque;

2° Noir à l'acide hydrofluosilicique, dont la nuance, quoique très-foncée, était moins belle;

3° Noirs au bisulfate d'ammoniaque, au chlorate d'aniline seul ou avec chlorure; ces noirs étaient beaux, mais moins intenses.

Sous le rapport de la conservation du tissu :

1° Le noir au chlorate d'ammoniaque avait le tissu le moins altéré;

2° Les échantillons au sulfure de cuivre l'étaient un peu plus.

3° De même ceux au chlorate d'aniline.

4° Les noirs au bisulfate d'aniline et à l'acide hydrofluosilicique présentaient les tissus les plus altérés.

Il résulte de ce qui précède que le chlorate d'ammoniaque donne avec le chlorure d'aniline un beau noir, qui, comme le noir de M. Paraf, ne renferme pas de cuivre, mais qui a sur ce dernier l'avantage de ne pas altérer la fibre textile.

Matière colorante bleue dérivée par réduction de l'acide chloroxynaphtalique, par M. Horace KOECHLIN (1).

On fait bouillir une dissolution alcaline de chloroxynaphtalate de soude ou d'ammoniaque, avec du zinc en poudre impalpable. Au bout de 20 minutes la réaction commence et l'on obtient une solution d'un jaune pâle. On décante, on ajoute de l'ammoniaque, et en quelques heures, la solution vire à un beau vert.

En neutralisant avec un acide, il se forme un précipité floconneux brun; qui lavé et séché est vert et doué de reflet métallique.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble en rouge dans l'aniline bouillante, en vert dans l'acide sulfurique concentré (dont l'eau le sépare avec une teinte violette), en violet dans l'alcool. Cette dernière solution étendue d'eau prend une belle couleur bleue que les acides font virer au rouge.

La solution alcoolique ammoniacale est bleue par transparence, mais d'un rouge carminé, comme si du carmin était en suspension, par réflexion.

Ce produit se fixe en violet sur la laine.

La solution alcoolique étendue teint en bleu la soie, la laine et le coton mordancé en albumine. Le bain de teinture rendu acide teint ces tissus en rose.

Cette matière colorante ressemble au tournesol, en ce qu'elle est bleue ou rouge, suivant qu'elle est alcaline ou acide.

De l'application de la leucaniline, par M. Horace KOECHLIN (2).

Lorsqu'on traite la leucaniline (3), la rosaniline ou l'un de ses sels par des composés riches en oxygène, ces corps se transforment en un produit brun (4). C'est l'application de ce produit qui fait l'objet du travail de M. H. Koechlin.

La leucaniline dont il s'est servi a été préparée en faisant bouillir une dissolution aqueuse de fuchsine avec du zinc en poudre. Au bout de quelques minutes d'ébullition, la fuchsine est réduite; la plus grande partie de la leucaniline est entraînée par l'oxde de zinc. Après

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Novembre 1865, p. 438.

(2) *Bulletin de la Soc. industr. de Mulhouse.* Août 1865.

(3) Hofmann, *Moniteur scientif.*, année 1862, p. 169.

(4) La leucaniline est la rosaniline hydrogénée ; elle est à la rosaniline ce que l'indigo blanc est à l'indigo bleu.

avoir filtré, on traite le résidu par l'alcool qui dissout la leucaniline, on évapore; la leucaniline se présente alors sous l'aspect d'une masse jaune résineuse.

L'auteur a remplacé dans le noir d'aniline au sulfure de cuivre, l'aniline par du tartrate de leucaniline ou par de la fuchsine; après l'impression de la couleur, il a fait subir aux échantillons les mêmes opérations que pour le noir d'aniline oxydé, etc. Cette opération lui a donné une couleur puce qui résiste assez bien à l'air, aux acides, aux alcalis et au savonnage. Si l'on veut fixer la couleur à la vapeur, l'emploi du sulfure de cuivre n'est pas indispensable. Sur laine, le puce de fuchsine remplace avantageusement les puces d'orseille.

En traitant une dissolution de fuchsine par du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, M. Horace Koechlin a obtenu le composé puce dont parle M. Hofmann. Ce produit est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide sulfurique concentré; une addition d'eau le précipite de sa dissolution alcoolique et sulfurique. Il peut être fixé au moyen de l'albumine.

Le picrate d'ammoniaque réduit comme la fuchsine par le zinc divisé, donne une matière colorante d'un rouge brun qui teint la laine. Ce composé est sans doute du picramate d'ammoniaque.

M. Durand a fait une application brevetée (1) de la propriété qu'a le zinc divisé, de réduire en peu de temps les couleurs d'aniline.

Il imprime du *zinc* sur un tissu teint en rouge, en violet, en bleu ou en vert d'aniline, etc., vaporise et lave. La couleur détruite par le zinc laisse un enlevage blanc. Le produit incolore formé par cette réaction est encore la leucaniline. Le zinc peut aussi servir de réserve pour le noir d'aniline.

Nouveau sel à bouser, par M. CHARLES.

M. Charles propose d'employer le borax pour remplacer, dans le *bousage*, la bouse de vache, le phosphate de chaux et le silicate de soude.

La solution est préparée ainsi :

Borax	2 kilog.
Eau	500 litres.

Les pièces sont manœuvrées dans ce bain pendant 2 ou 3 minutes. (*Brevet.*)

(1) M. Durand a non-seulement breveté le zinc, mais tous les métaux qui réduisent les couleurs d'aniline, étain, etc., ainsi que le cyanure de potassium.

Conservation des fruits, des viandes, etc., par M. SHALER.

L'inventeur conserve les fruits, les viandes, etc., dans l'acide carbonique sec et à 0°.

La chambre servant de garde-manger doit être à parois non conductrices. Le gaz acide carbonique, bien privé d'oxyde de carbone, et provenant d'une source quelconque, est appelé par une roue à hélice; il passe dans un canal sinueux entouré de glace, où il se débarrasse de son eau qui se congèle sur les parois du tube, et il débouche à la partie supérieure de la chambre. Le gaz acide carbonique sec empêche la fermentation; il peut donc conserver longtemps les matières végétales et animales. Il y a quelques années, on l'a *proposé pour la conservation du beurre*, mais sans grand succès. L'oxyde de carbone me paraît devoir être préféré; telle me semble, en effet, devoir être la conclusion des expériences de M. Cl. Bernard. Bw.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Le caoutchoucotype, par M. Charles SEELY (1).

Le procédé indiqué par M. C. Sully est lent et n'a aucune valeur pratique; il mérite pourtant d'être mentionné.

L'auteur a remarqué que la lumière pouvait être substituée à la chaleur pour obtenir la vulcanisation du caoutchouc, et son procédé est basé sur ce fait qu'il a, je crois, observé le premier.

Voici comment M. C. Seely applique son procédé :

1° Prenez le mélange ordinaire de gomme et de soufre, sous forme de couches minces déposées sur un tissu ou sur une feuille de papier, et exposez à la lumière sous un cliché ordinaire.

Développez avec de l'éther ou autre dissolvant du caoutchouc naturel. Le révélateur pénètre et gonfle les parties insolées de manière à produire une épreuve en relief. On peut prendre une épreuve galvanoplastique de ce relief, ou bien le mouler pour en faire des écrans (?).

(1) *The American Journal of Photography.*

2° Après l'exposition, traitez la feuille de caoutchouc par un dissolvant pendant un temps assez court, pour que les parties non insolées soient seulement mouillées, puis répandez immédiatement sur la surface une poudre noire, vous aurez une image sans relief.

3° Au lieu d'employer le mélange ordinaire, qui est difficile à préparer, faites dissoudre du caoutchouc dans du sulfure de carbone; ajoutez 2 p. $^0/_0$ de soufre, amenez le liquide à la consistance du collodion, filtrez si c'est nécessaire, et versez sur une glace comme si vous faisiez usage de collodion.

Nouveau procédé de photographie en relief, par **M. WOODBURY** (1).

L'auteur prépare une plaque avec un mélange de gélatine et de bichromate d'ammoniaque; cette plaque sensible reçoit l'image à l'aide de la chambre obscure, on lave ensuite à l'eau chaude, qui laisse en relief les parties influencées par la lumière, et au moyen d'une presse hydraulique on imprime sur un métal doux l'image produite par la gélatine, après que celle-ci a été desséchée. C'est l'alliance du procédé Talbot et du mode de transport de M. Bauer. On peut, par la galvanoplastie, obtenir l'image en relief correspondant au relief de la plaque.

Vernis pour la photographie, par **M. BUSSI**.

On passe d'abord sur l'épreuve une légère couche d'eau gommée obtenue en dissolvant 25 grammes de gomme arabique bien transparente dans 100 centimètres cubes d'eau distillée, et passant la dissolution à travers un linge fin.

On prépare ensuite un liquide ayant la composition suivante :

Coton-poudre	3gr.
Alcool	60
Ether	50

et on l'étend à l'aide d'un pinceau sur l'épreuve gommée sèche.

Ce double vernis, gomme et collodion, assure la conservation des épreuves. (*Brevet.*)

(1) *Les Mondes*, 2e sér., t. 1, p. 92.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 16 MARS 1866.

Présidence de M. Berthelot.

MM. Delcominette, pharmacien à Nancy, et Tessié du Motay, à Metz, sont nommés membres non résidants.

M. Camille Saint-Pierre communique les résultats de ses recherches sur l'acide trithionique obtenu par la décomposition spontanée du bisulfite de potasse.

M. Debray et M. Fordos présentent quelques observations au sujet de cette communication.

M. Naquet, tant en son nom qu'en celui de M. Louguinine, expose les résultats de recherches sur l'acide formobenzoïlique et ses éthers.

M. Friedel annonce la découverte d'un nouveau minéral qu'il a nommé *Adamine ;* c'est un arséniate de zinc dont il a constaté l'isomorphisme avec l'arséniate de cuivre correspondant.

M. Maumené dit que sa théorie de l'affinité rend très-bien compte de plusieurs faits récemment communiqués à la Société.

M. Berthelot fait quelques objections à propos de cette communication.

SÉANCE DU 6 AVRIL 1866.

Présidence de M. Ed. Willm.

Sont élus membres non résidants :

MM. Peytral, à Marseille,
Pierrehugues, pharmacien à Hyères,
Wyrouboff, à Moscou.

M. le Ministre de l'Instruction publique annonce que, sur la demande de M. le Président annuel, il met à la disposition de la Société un exemplaire des volumes parus de la réimpression des œuvres de Lavoisier publiées sous ses auspices par les soins de M. J. Dumas.

M. PHIPSON adresse une note sur l'abaissement de température qui accompagne la formation de certains alliages. Il adresse en même temps plusieurs mémoires imprimés publiés par lui en français et en anglais de 1860 à 1863.

M. F. ROHART adresse l'*Annuaire des engrais et des amendements* pour 1865. Il fait part à la Société de la mort de son fils, M. Alfred ROHART, chimiste-manufacturier.

M. TERREIL offre à la Société un petit volume intitulé : *Questionnaire de chimie* à l'usage des écoles et indique le but qu'il s'est proposé.

M. WELTZIEN adresse un mémoire sur l'eau oxygénée et sur l'ozone.

M. BOBLIQUE expose une nouvelle méthode de fabrication économique du phosphate de soude en vue de la préparation des engrais artificiels.

M. MAUMENÉ dit que sa théorie rend très-bien compte de la formation du sulfure double de fer et de sodium obtenu par la réaction de M. E. KOPP et qui joue un rôle dans la fabrication du phosphate de soude par le procédé de M. BOBLIQUE.

M. TERREIL, à propos de la communication de M. WELTZIEN, fait observer que M. FRÉMY avait constaté, de son côté, que l'eau oxygénée pure et étendue d'eau agit sur le papier ozonométrique en mettant de l'iode en liberté.

M. TERREIL présente aussi quelques observations au sujet du dosage du fer par les dissolutions titrées d'hypermanganate de potasse.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Lettre de M. A. SEMENOFF à la Commission de rédaction du Bulletin.

Dans le cahier de mai 1865 du *Bulletin de la Société chimique de Paris* (1), j'ai publié un article : *Sur la loi des volumes dans les doubles décompositions chimiques*. Il y a quelques années, M. Mendelejeff a publié dans le *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg* des considérations analogues. Le travail de M. Mendelejeff m'était malheureusement resté inconnu. J'ai cru de mon devoir de mentionner ce fait, pour me dispenser de toute discussion de priorité.

(1) Nouv. sér., t. III, p. 332.

Sur un abaissement subit de température produit par le mélange de certains métaux, par M. T. L. PHIPSON.

On sait depuis plusieurs années que, dans la préparation de certains alliages ou amalgames, il se produit subitement une élévation ou un abaissement notable de température au moment où les différents métaux sont mêlés ensemble. Dans quelques cas il y a un dégagement de chaleur suffisant pour occasionner la combustion vive des métaux.

La production de froid dans ces circonstances est moins connue. Doebereiner a le premier, je crois, appelé l'attention sur l'abaissement de température qui a lieu lorsqu'un alliage de plomb et d'étain est uni à un alliage de plomb et de bismuth, et lorsque ces mêmes métaux sont unis au mercure. J'ai répété et confirmé quelques-unes de ses expériences.

Un abaissement de température extrêmement remarquable a lieu lorsqu'on mêle ensemble 207 grammes de plomb, 118 d'étain, 284 de bismuth et 1617 de mercure. La température de l'air étant à + 17° C. environ, le thermomètre s'est abaissé instantanément jusqu'à — 10° C. Lors même que ces proportions des divers métaux ne sont pas prises rigoureusement, la production de froid est telle que l'humidité de l'atmosphère se condense aussitôt sur les parois du vase. La présence du plomb dans le mélange ne me semble pas essentielle, tandis que celle du bismuth paraît nécessaire.

Comme le mercure employé peut être recueilli de nouveau par une distillation ménagée, cette source de froid pourra peut-être, un jour, trouver des applications; sans doute l'effet pourra être augmenté ou diminué en modifiant les proportions des métaux employés.

La cause du froid ainsi produit me paraît résider dans la liquéfaction subite d'un métal aussi dense que le bismuth, laquelle a lieu, dans ces circonstances, à la température ordinaire.

Sur la synthèse du chlorure de thionyle, par M. Ad. WURTZ.

Le chlorure de thionyle a été obtenu par M. Hugo Schiff en faisant réagir l'acide sulfureux sec sur le perchlorure de phosphore :

$$SO^2 + PhCl^5 = \underset{\text{Chlorure de thionyle}}{SOCl^2} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore}}{PhOCl^3} \quad (1).$$

(1) $S = 32$; $O = 16$; $Cl = 35,5$.

Je suis parvenu à obtenir le chlorure de thionyle par l'action directe de l'acide hypochloreux anhydre sur le soufre :

$$\underset{\text{Acide hypochloreux.}}{Cl^2O} + S = \underset{\text{Chlorure de thionyle.}}{SOCl^2}.$$

Voici comment j'opère :

Je dirige l'acide hypochloreux gazeux dans le sous-chlorure de soufre SCl^2 tenant du soufre en suspension, et j'interromps l'opération avant que celui-ci ait totalement disparu.

Le chlorure de thionyle, bouillant à 78°, peut être séparé par distillation du sous-chlorure de soufre qui bout à 139°.

Le chlorure de thionyle obtenu bout, après purification, à 78° sous la pression de $0^m,746$.

Pour l'analyser, on a employé le procédé suivant : une quantité pesée, contenue dans une ampoule, a été enfermée dans un tube avec de l'acide nitrique faible. Le tube ayant été scellé à la lampe, on a brisé l'ampoule, puis on a chauffé à 120° au bain d'huile. Le chlore et l'acide sulfurique ont été dosés dans la liqueur par les procédés ordinaires.

I. $0^{gr},317$ ont donné 0,7635 de chlorure d'argent et 0,605 de sulfate de baryum. En centièmes :

	Expérience	$SOCl^2$
Chlore	59,58	59,74
Soufre	26,21	26,88

C'est un liquide incolore, d'une odeur irritante; sa densité à 0° est égale à 1,675. Versé dans l'eau, il tombe d'abord au fond et se décompose ensuite rapidement à la manière du protochlorure de phosphore. La réaction est exprimée par l'équation :

$$SOCl^2 + H^2O = 2HCl + SO^2.$$

Si, au lieu de délayer le soufre dans un liquide inerte comme le sous-chlorure de soufre, qu'il faut refroidir à 10° pendant toute la durée de l'expérience, on projetait le soufre dans l'acide hypochloreux anhydre liquéfié, il y aurait explosion.

Je ferai remarquer que cette propriété de l'anhydride hypochloreux s'accorde avec les faits si importants découverts par M. Carius, relativement à la fixation des éléments de l'acide hypochloreux hydraté HClO sur certains carbures d'hydrogène.

Sur la formation de l'acide trithionique par la réduction spontanée du bisulfite de potasse, par M. Camille SAINTPIERRE.

1. On sait que l'acide trithionique (S^3O^5,HO) s'obtient par le procédé de Langlois en traitant le bisulfate de potasse par le soufre en fleur. Or, il est impossible de se rendre compte de l'équation par laquelle l'acide sulfureux passerait à l'état d'acide trithionique sans faire intervenir l'action de l'oxygène, ou sans admettre une réaction complexe entre les éléments de ce mélange. (*Béchamp*, leçons orales 1861.)

D'un autre côté, quelle est l'action de la fleur de soufre dans cette réaction? — C'est dans le but de déterminer les rôles respectifs de l'oxygène de l'air et du soufre que j'ai entrepris les expériences suivantes.

2. *Expérience I.* — 50^{gr} de carbonate de potasse dissous dans l'eau sont transformés en bisulfite. La liqueur est divisée dans deux ballons, et additionnée de fleur de soufre bien lavée dans la proportion de deux équivalents de soufre pour un de bisulfite. Un des ballons fut scellé à la lampe, l'autre resta ouvert et le niveau du liquide fut maintenu constant. Le tout fut chauffé dans une étuve à $+ 50^{\circ}$ environ.

Au bout de plusieurs jours, on constata que l'acide trithionique avait pris naissance dans les deux ballons en même temps que de l'acide sulfurique. De plus, la fleur de soufre employée se retrouvait en quantité égale et même un peu supérieure à la quantité employée.

3. *Expérience II.* — J'entrepris une seconde expérience dans le but de vérifier ces résultats, en ayant soin de laisser réagir pendant un temps plus long, à une température de 35 à 40° seulement. Le 7 mars 1861, je plaçai dans un ballon scellé pendant l'ébullition du liquide une quantité de bisulfite correspondant à 50^{gr} de carbonate de potasse fondu et 22^{gr} de fleur de soufre. Onze mois après, le 4 février 1862, le ballon fut ouvert; il contenait encore de l'acide sulfureux, et aussi de l'acide trithionique, plus une quantité d'acide sulfurique correspondant à 45^{gr} de sulfate de baryte. Quant à la fleur de soufre, malgré tous les lavages, son poids était devenu égal à $23^{gr},78$.

4. Il résulte des expériences ci-dessus que ni l'air ni le soufre ne paraissent indispensables à la production du phénomène, qu'il y a même du soufre mis en liberté dans la réaction et que l'acide sulfureux du bisulfite de potasse est capable de se réduire lui-même en soufre et acide trithionique, d'où résulterait nécessairement une formation d'acide sulfurique. Cette opinion est confirmée par l'expérience suivante, sur le bisulfite seul.

5. *Expérience III.* — Le 26 mars 1862, 30gr de carbonate de potasse fondu sont transformés en bisulfite. La dissolution de ce sel est rendue égale à 200c.c. Le liquide est réparti entre plusieurs tubes scellés à l'ébullition.

J'ai eu soin de tenir toujours compte de la quantité d'acide sulfurique qui peut prendre naissance pendant les manipulations avant la fermeture des tubes.

A cet effet, l'un des tubes, le n° 4 est ouvert le même jour, l'acide sulfurique est dosé et trouvé égal à 2gr,24 pour 100 cent. cubes de la liqueur.

Les autres tubes furent chauffés au bain-marie pendant plusieurs jours, puis à l'étuve pendant quelques semaines; enfin, aucun dépôt ne s'étant manifesté, ils furent abandonnés à la température du laboratoire. En 1865 un léger trouble parut se former; durant l'été il devint très-apparent et un dépôt couleur de soufre vint tapisser les parois des tubes. On laissa continuer l'action jusqu'au 6 février 1866.

Le 6 février deux tubes ont été ouverts. Voici le résultat de leur examen.

Tube n° 2. Le liquide est fortement acide. Le dépôt de soufre, recueilli sur un double filtre taré, séché à l'étuve, pèse 0gr,270 pour 25c.c., soit 1gr,08 pour 100c.c.. L'ouverture du tube n'a donné lieu à aucun dégagement de gaz; il n'y restait ni gaz sulfureux, ni sulfite. On a dosé l'acide sulfurique par la baryte sur 10c.c.. Le sulfate de baryte fut jeté sur un filtre, lavé à l'eau froide, puis à l'eau acidulée et pesé. Il s'est trouvé répondre à 8gr,23 d'acide sulfurique pour 100c.c.. Si de ce nombre on retranche 2,24 d'acide sulfurique existant avant la fermeture du tube, il est évident que la réaction en vase clos a donné naissance à 5gr,99 d'acide sulfurique réel (SO^3). La liqueur barytique filtrée contenait un mélange de trithionate de baryte et de trithionate de potasse. Les sels ont été isolés et ont donné les réactions caractéristiques par l'azotate de protoxyde de mercure et par le sulfate de cuivre.

6. Le dosage d'acide sulfurique ci-dessus offre quelque difficulté en raison de la rapidité avec laquelle l'acide sulfurique se forme pendant l'exposition de la liqueur tiède à l'air, ainsi que je l'ai constaté. Il n'est pas prudent de laver à l'eau chaude le précipité de sulfate de baryte avant d'être sûr d'avoir enlevé à peu près tout le trithionate par l'eau froide.

7. *Tube n° 3.* — Le liquide présente les mêmes particularités, seulement il contient encore de l'acide sulfureux. Le soufre précipité pèse 0gr,128 pour 100c.c.. L'acide sulfurique total pèse 6gr,41 pour 100c.c.; il

s'en est donc formé en vase clos 4,17. Le liquide contient de l'acide trithionique comme le tube n° 2.

8. Dans les deux tubes le soufre précipité a été trouvé totalement soluble dans le sulfure de carbone, les liqueurs étaient acides, et l'expérience n'a pas permis de saisir la formation d'aucun autre acide du soufre que les acides sulfurique et trithionique. — En effet, le sel obtenu ne se décomposait pas par les acides à la manière des hyposulfites, et ne donnait pas, avec les sels de mercure, de précipité jaune. Le précipité noir qu'il forme à froid avec l'azotate de protoxyde de mercure est parfaitement exempt de précipité jaunâtre.

9. De ces expériences il résulte donc : 1° que ni la fleur de soufre ni l'air ne concourent à la formation de l'acide trithionique; 2° que l'acide sulfureux du bisulfite de potasse est capable de se suroxyder lui-même en déposant du soufre. L'équation probable du phénomène est la suivante :

$$5[(SO^2)^2KO,HO] = 5(SO^3,KO) + S^3O^5,HO + 2S + 4HO.$$

Cette réaction intéressante du bisulfite de potasse en vase clos sur ses propres éléments, qui rappelle les dédoublements si communs de la chimie organique, n'est pas d'ailleurs un fait isolé en chimie minérale. On connaît la décomposition que subissent les sulfites et les arsénites alcalins soumis à l'action de la chaleur,

$$4(SO^2,KO) = 3(SO^3,KO) + KS, \text{ et } 4(AsO^3,3KO) = 3(AsO^5,3KO) + AsK^3.$$

Ce sont des réductions analogues à celles que je viens de constater (1).

Fabrication des phosphates alcalins à l'aide du phosphate de chaux fossile, par M. BOBLIQUE.

On traite les phosphates fossiles des Ardennes et de la Meuse par des minerais de fer après avoir concassé les nodules pour le mélange.

(1) M. Langlois, à qui l'on doit la découverte de l'acide trithionique, a présenté (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXII, p. 842, séance du 9 avril 1866) quelques observations sur la note de M. Saintpierre. Suivant l'auteur, la théorie la plus probable de la formation de l'acide trithionique, déjà indiquée par M. Mathieu Plessy, consiste à admettre que le soufre concourt à la formation de l'hyposulfite de potasse qu'un excès d'acide sulfureux fait passer immédiatement à l'état de trithionate :

$$3(KO,S^2O^2) + 3SO^2 = 2(KO,S^3O^5) + S,$$

ce que confirme l'expérience.

La production de sulfate dans les expériences de M. Saintpierre serait accidentelle.

M. Langlois annonce qu'il n'a jamais pu obtenir de trithionate par l'action directe du soufre sur un hyposulfate, ainsi que l'avait annoncé M. Baumann.

F. L.

Ce mélange est ordinairement de 60 parties de minerai de fer des Ardennes pour 100 de phosphate de chaux fossile. On fait dans un haut-fourneau des charges alternatives de ce mélange et de combustible. L'opération est conduite comme si l'on voulait obtenir de la fonte par le passage du minerai au haut-fourneau avec son fondant.

On obtient ainsi du phosphure de fer qui remplace la fonte et un laitier fusible. Le phosphure de fer obtenu, et qui peut contenir de 15 à 20 p. $^0/_0$ de phosphore, a l'aspect métallique, cristallin; il est friable et peut être pulvérisé sous une meule verticale.

Le prix de revient du phosphure n'est guère plus élevé que celui de la fonte (car le phosphate de chaux fossile vaut 18 fr. les 1000 kil. et le minerai 15 fr. les 1000 kil.).

Après broyage, le phosphure de fer est traité par 2 fois son poids de sulfate de soude sec et 2 à 3 dixièmes de son poids de charbon concassé. Le mélange est fondu au four à soude et traité comme s'il s'agissait de faire de la soude brute.

Chaque opération peut porter sur 700 kil.

Dans cette réaction il se forme le sulfure ferroso-sodique de M. Kopp et du phosphate de soude; le premier composé étant insoluble, le phosphate de soude peut être séparé et dissous par l'eau; on le fait cristalliser.

La masse insoluble (sulfure ferroso-sodique) peut-être utilisée; son grillage fournira de l'acide sulfureux qui pourra servir pour les chambres de plomb, et le résidu donnera du sulfate de soude par le lessivage.

En opérant dans les conditions les plus économiques, on obtiendra du phosphate de soude dans lequel l'acide phosphorique entièrement soluble ne reviendra pas à la moitié de ce qu'il coûte sous forme de *superphosphate*.

Remarques sur une expérience récente de M. E. Kopp, par M. E. J. MAUMENÉ.

M. E. Kopp vient de faire connaître (1) une expérience à laquelle, dit-il, « le mémoire de M. Maumené sur l'origine des eaux sulfhydriques des Pyrénées et l'existence d'un sulfure double de fer et de sodium (*Comptes rendus*, t. LXI, 13 novembre 1865, p. 846, et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 207, mars 1866) peut donner

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. VII, p. 379 (mars 1866).

quelque intérêt. » Je remercie M. Kopp de l'attention qu'il veut bien accorder à mon travail, surtout parce qu'il me donne une occasion de montrer l'utilité de ma théorie.

Après avoir rendu minutieusement compte de son expérience, M. Kopp termine par ces mots : « L'idée la plus rationnelle qu'on peut se faire de la réaction (dans les *Annales* : la manière de concevoir l'opération qui paraît la plus acceptable...) est qu'il y a eu d'abord double décomposition ou formation de sulfure de sodium et de carbonate ferreux :

$$\text{[I]} \quad CO^2,NaO + FeS = NaS + FeO,CO^2.$$

« Le carbonate ferreux s'est ensuite décomposé en acide carbonique et oxyde ferreux :

$$\text{[II]} \quad CO^2,FeO = FeO + CO^2,$$

une partie de ce dernier passant à l'état d'oxyde ferroso-ferrique aux dépens de l'oxygène de l'acide carbonique qui s'est trouvé partiellement réduit, par suite, à l'état d'oxyde de carbone :

$$\text{[III]} \quad 3FeO + CO^2 = Fe^3O^4 + CO.$$

« Enfin (et surtout sous l'influence de l'eau, *Annales*), une partie du sulfure de sodium a, de nouveau, réagi à son tour sur l'oxyde ferreux ou ferroso-ferrique pour produire du sulfure ferroso-sodique et de la soude caustique. »

$$\text{[IV]} \quad 3NaS + 2FeO = (FeS)^2NaS + 2NaO$$

ou
$$\text{[V]} \quad 4NaS + Fe^3O^4 = Fe^3S^4 + 4NaO$$

ou
$$\text{[VI]} \quad 9NaS + 2Fe^3O^4 = [3(FeS)^2NaS] + 4NaO + 2NaO^2.$$

Je me permets d'ajouter au texte de M. E. Kopp les formules [II], [III], [IV], [V] et [VI], uniquement pour traduire sa pensée, ce qui est tout à fait nécessaire.

Ainsi M. E. Kopp, enfermé dans le cercle des idées ordinaires, trouve « la plus rationnelle » ou « la plus acceptable » une idée qui ne peut être exprimée sans le concours de 6 formules (5 au moins) dont le lien ne pourrait être indiqué d'aucune manière rigoureuse.

M. E. Kopp admet la formation de FeO,CO^2 à une température assez élevée pour fondre NaO,CO^2 : il dit lui-même « un rouge très-vif. »

Il admet ensuite que FeO,CO^2 se détruit, ce qui exige *une autre température* plus élevée encore, — d'autant plus que FeO agit sur CO^2, ce qui ne saurait avoir lieu au moment même de la formation de FeO,CO^2.

Enfin, il admet que NaS agit sur FeO ou sur Fe^3O^4 pour donner le

sulfure double $(FeS)^2NaS$, ce qui entraîne trois conditions dignes de remarque.

1° Si NaS agit sur FeO, il n'y a rien à faire observer de plus que la nécessité d'une température plus élevée que celle de leur formation (et qui peut être différente de celle où FeO agit sur CO^2, — ce qui ferait *trois*) ;

2° Si NaS agit sur Fe^3O^4 il doit se former un oxyde supérieur de Na, formule [VI], ce qui paraît bien difficile, pour ne pas dire impossible, à concilier avec les autres résultats de l'expérience (existence de Fe,NaS,CO), — ou bien un autre sulfure que $(FeS)^2NaS$, formule [IV], ce dont M. E. Kopp ne parle pas.

3° Il se forme un sulfure $(FeS)^2NaS$ dont rien n'annonce la cause originelle, même « sous l'influence de l'eau. » Pourquoi 2FeS combinés avec NaS?

Voilà, je crois pouvoir le dire, bien des obscurités, bien des questions à résoudre.

M. E. Kopp n'a pas cru devoir me faire l'honneur de consulter ma théorie. Je demande la permission de combler cette lacune.

Dans une action de cette nature, il ne peut se présenter que deux cas : ou il y a *action de contact*, ou il y a *action de mélange*. — (Je me hâte de dire que M. Kopp ne pouvait pas connaître encore cette seconde loi dont la publication avait lieu en même temps que la sienne.)

Il y a action de contact si l'action chimique a lieu à une température où l'une des deux substances seulement est en fusion, ou même si les deux substances sont fondues sans se mêler.

Il y a action de mélange si l'action chimique ne se développe qu'à une température supérieure à celle de la fusion (et du mélange) des deux corps.

J'ai examiné la question, et, si j'ai bien vu, aucune action n'a lieu qu'après la fusion parfaite des deux corps. C'est une action de mélange.

L'équivalent de	FeS = 44
Celui de	$NaO,CO^2 = 53$

L'espace dans lequel peut s'exercer l'affinité (la sphère d'activité) de deux corps en mélange étant représenté par des volumes égaux et, par suite, par des poids égaux, 53 de NaO,CO^2 sont en présence chimique de 53 de FeS, et comme $\frac{53}{44} = 1{,}205$, l'action a lieu entre :

$$6FeS + 5NaO,CO^2 = 2[(FeS)^2,NaS] + Fe^2O^3 + 3NaO + 4CO^2 + CO,$$

formule qui exprime d'un seul coup, c'est-à-dire pour une seule et même température *presque* tous les résultats obtenus et qui permet de les déterminer tous. En effet :

1° Il se forme un sulfure $(FeS)^2NaS$. On voit clairement *pourquoi.*

2° Il se forme de la NaO. M. E. Kopp admet NaO,HO et se trouve entraîné à dire « surtout sous l'influence de l'eau. » Mais pourquoi cette hypothèse quand la cornue est attaquée au point que pour 66gr,5 de NaO,CO^2 (à peu près 39 grammes de NaO) il y a *plus* de 12gr,08 de la cornue rendus solubles — et quand ces 12gr,08 correspondent presque rigoureusement à la formation d'un silico-aluminate indiquée par la formule *complète* dont je vais écrire les termes dans un instant?

3° Il se forme du CO. A la vérité, M. E. Kopp en a trouvé plus que n'en indique ma formule : mais il a employé d'autres proportions de matières, et il faut voir ce qui a dû se passer.

Or, M. E. Kopp n'a pas employé 6FeS pour $5NaO,CO^2$, mais bien pour $6NaO,CO^2$ (il voulait faire agir 1 sur 1). — Le *sixième* équivalent de NaO,CO^2 agit dans une deuxième phase, et il agit bien évidemment sur les produits de la première.

Il agit, par conséquent, sur $(FeS)^2NaS$, produit plus fusible, *plus attaquable*, et il est facile de voir comment :

C'est une action de mélange bien claire, et l'on a :

L'équivalent de	$(FeS)^2NaS$	$= 127$
Celui de	NaO,CO^2	$= 53$

et comme $\frac{127}{53} = 2{,}4$, il n'y a aucune erreur sensible en écrivant

$$5NaO,CO^2 + 2[(FeS)^2,NaS] = 2(FeS^2,NaS) + Fe^2O^3 + 5NaO + 2CO^2 + 3CO,$$

d'où il résulte :

1° Un sulfure double différent de celui de la première phase (et analogue à celui que je crois exister dans les roches des eaux sulfhydriques). — Il se mêle avec le premier.

2° Un mélange gazeux formé de $3CO^2$ et 2CO.

Comme nous n'avons que 1 équivalent de NaO,CO^2 au lieu de 5, nous avons seulement le 1/5 des produits, et par conséquent :

1° Le résidu solide final est un mélange de :

$$\frac{4}{5} \times 2[(FeS)^2,NaS] + Fe^2O^3 + 3NaO$$

$$\frac{1}{5} \times 2(FeS^2,NaS) + \frac{1}{5} Fe^2O^3 + NaO.$$

M. E. Kopp ne pouvait aucunement distinguer les deux sulfures doubles dans son analyse à cause du mélange avec Fe^2O^3;

2° Le mélange gazeux obtenu contient :

1re phase	$CO^2 = 8,0$ vol.	$CO = 2,0$ vol.
2e phase	$1/5 \times 4 = 0,8$ —	$1/5 \times 6 = 1,2$ —
Total	8,8	3,2

rapports qui sont exactement ceux trouvés par M. E. Kopp.

$$\frac{73,42}{26,58}\ 2,76\ \text{(E. Kopp)}\ \frac{8,8}{3,2} = 2,75\ \text{(Maumené)}\ (1).$$

On le voit, tous les faits observés par M. E. Kopp sont expliqués et *prévus* par ma théorie. Au lieu des 6 formules suggérées, *au hasard*, par les idées ordinaires, 2 formules au plus me sont nécessaires pour exprimer, *avec certitude*, les faits les plus complexes et *ne laisser aucun détail dans l'ombre*. On voit pourquoi le sulfure produit a la formule $(FeS)^2NaS$, pourquoi le tiers de Na fait partie du résidu insoluble, pourquoi la réaction donne du CO, etc. — Par-dessus tout, aucun produit ne peut échapper.

Si l'on veut bien considérer que la base de ma théorie est incontestable, — qu'elle est l'AXIOME FONDAMENTAL DE LA MÉCANIQUE, je puis espérer que tous les chimistes penseront qu'elle peut donner « quelque intérêt, » non-seulement à l'expérience de M. E. Kopp, mais même à toutes les expériences de chimie.

Sur quelques dérivés de l'acide formobenzoïlique, par MM. A. NAQUET et W. LOUGUININE.

Depuis les remarquables travaux de M. Cannizzaro sur l'isomérie dans la série aromatique, il est devenu intéressant d'étudier, d'une manière plus complète qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, les divers termes de cette série. Parmi les composés aromatiques, l'acide crésotique d'une part, et l'acide formobenzoïlique de l'autre, nous ont paru offrir un cas d'isomérie digne de fixer l'attention des chimistes.

Nous avons commencé ce travail par une étude détaillée de l'acide formobenzoïlique.

La préparation de cet acide offrant certaines difficultés, nous commencerons par la décrire avec quelques détails. Tout le monde sait que cet acide se forme par l'action réciproque de l'aldéhyde benzoïque

(1) Le résidu total est 8/5 $[(FeS)^2,NaS] + 2/5\ (NaS) + 6/5\ Fe^2O^3 + FeS^2$; le silico-aluminate de NaO et CaO formé aux dépens de la cornue.

et de l'acide cyanhydrique en présence de l'acide chlorhydrique dilué, d'après l'équation :

$$\text{G}^7\text{H}^6\text{O} + \text{GAzH} + 2\text{H}^2\text{O} + \text{HCl} = \text{AzH}^4\text{Cl} + \text{G}^8\text{H}^8\text{O}^3 \ (1).$$

Les conditions qui nous ont paru les plus avantageuses pour préparer l'acide formobenzoïlique sont les suivantes :

Dans un ballon en verre de 8 ou 10 litres de capacité, nous introduisons 100 grammes d'essence d'amandes amères, 5 litres d'eau (d'après la plupart des auteurs, l'essence d'amandes amères se dissoudrait dans 30 parties d'eau, mais nous avons trouvé cette quantité d'eau insuffisante) et une quantité d'acide cyanhydrique étendu à 10/100e triple de celle qu'exige la théorie, et un petit excès d'acide chlorhydrique du commerce à 30 centièmes environ. Nous adaptons à ce ballon un réfrigérant de Liebig, disposé de façon que le liquide condensé y retombe sans cesse (appareil que nous proposerons d'appeler *appareil à reflux*), et nous chauffons au bain de sable au point d'amener une ébullition lente que nous laissons se continuer pendant au moins 30 heures. Après ce laps de temps, nous évaporons le contenu du ballon dans une capsule de porcelaine à feu nu d'abord, et finalement au bain-marie jusqu'à siccité et jusqu'à ce que toute odeur d'acide chlorhydrique ait disparu. Nous reprenons le résidu de l'évaporation par l'éther, afin de séparer l'acide formé, du chlorure ammonique, qui est insoluble dans ce liquide, et nous abandonnons à l'évaporation spontanée. L'acide ainsi obtenu, quoique très-bien cristallisé, n'est pas tout à fait pur. Il est coloré par de petites quantités d'essence d'amandes amères non décomposée et brunie dans la réaction. Il contient, en outre, de l'acide benzoïque. Pour le purifier, nous le dissolvons dans l'eau froide, nous filtrons et nous évaporons à siccité, au bain-marie, le liquide filtré. L'acide formobenzoïlique reste comme résidu; il contient encore des traces d'acide benzoïque qui ne nuisent généralement pas; cependant, si l'on a besoin de l'avoir tout à fait pur, il faut le transformer en éther éthylique, qui est solide et se sépare par cela même facilement du benzoate d'éthyle, lequel est liquide. Il suffit ensuite de saponifier l'éther par la potasse, de décomposer le sel alcalin par l'acide chlorhydrique et d'agiter le liquide avec de l'éther, qui, en s'évaporant, dépose de l'acide formobenzoïlique d'une pureté absolue. La quantité d'acide ainsi obtenu s'élève jusqu'à 50 et même 55 p. $^0/_0$ de l'aldéhyde benzoïque employée.

(1) H = 1; O = 16; G = 12.

Nous avons commencé notre étude par la préparation des éthers méthylique et éthylique, ainsi que d'un dérivé acétylique de l'acide formobenzoïlique.

Formobenzoïlate d'éthyle. — Pour préparer ce corps, nous avons fait agir l'iodure d'éthyle à 100°, dans un tube scellé à la lampe, sur du formobenzoïlate d'argent complétement desséché dans le vide. Il nous a été impossible de dessécher ce sel à 100°, vu qu'il commence à se décomposer à cette température. La réaction commence même à froid, et elle est complétement achevée après 12 heures de traitement au bain-marie. Nous avons repris le produit par l'éther, et nous avons lavé plusieurs fois avec ce liquide l'iodure d'argent. Le liquide filtré a déposé, en s'évaporant, un corps cristallisé légèrement coloré en jaune par un peu d'iode libre, dont nous l'avons débarrassé par une série de pressions et de cristallisations dans l'éther. Nous avons obtenu ainsi une masse cristalline complétement blanche, qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. $8^{gr},2419$ de substance nous ont donné $0^{gr},1444$ d'eau et $0^{gr},5848$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2439$ de substance nous ont donné $0^{gr},1463$ d'eau, et $0^{gr},5798$ d'acide carbonique.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	Théorie.
C	65,93	67,44	66,66
H	6,63	6,66	6,66

Les analyses I et II ont été faites sur des produits provenant de cristallisations différentes.

Le formobenzoïlate d'éthyle est un corps blanc, cristallin, très-soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau et fusible à 75° C. Il répond à la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^8H^6O \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Formobenzoïlate de méthyle. — Ce corps a été préparé par le même procédé que le précédent. Seulement, après l'évaporation de l'éther qui avait servi à le dissoudre, il est resté une huile qui n'a cristallisé qu'au bout de quelques jours dans le vide. Ces cristaux, purifiés par le même procédé que ceux de formobenzoïlate d'éthyle, deviennent plus aptes à cristalliser à mesure qu'ils se purifient; mais, même lorsqu'ils sont purs, ils exigent plusieurs jours pour cristalliser après leur dissolution dans l'éther.

L'analyse de ce produit nous a donné les résultats suivants :

0gr,1371 de substance nous ont donné 0gr,081 d'eau et 0gr,3239 d'acide carbonique. Ces nombres conduisent aux proportions centésimales suivantes pour l'hydrogène et le carbone :

		Théorie.
C	64,43	65,06
H	6,49	6,02

Ces nombres conduisent à la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^8H^6O \\ C\,H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Le formobenzoïlate de méthyle est un corps blanc cristallin, soluble dans l'éther et l'alcool, et fusible de 113° à 114° C. Il est remarquable que son point de fusion soit situé au-dessus de celui de l'éther éthylique, tandis que normalement il devrait être situé au-dessous.

Acétoformobenzoïlate d'éthyle. — Dans les composés précédents, un seul atome d'hydrogène de l'acide formobenzoïlique, l'hydrogène basique, est remplacé par un radical d'alcool. Pour mettre en évidence la diatomicité de cet acide, il était donc important de substituer un radical quelconque à l'hydrogène alcoolique qu'il contient. Nous avons eu recours pour cela à la belle réaction découverte par M. Wislicenus, et qui consiste à faire réagir le chlorure d'acétyle sur l'acide ou sur l'un de ses éthers.

Nous avons introduit dans un matras 25 grammes d'acide complétement sec et un excès de chlorure d'acétyle. Une violente réaction s'est établie à froid, et il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique. Un fait digne de remarque, c'est que, malgré la violence de la réaction, la masse ne s'est point échauffée d'une manière sensible, ce qui s'explique par la force vive de projection de l'acide chlorhydrique qui entraîne avec lui probablement une portion du produit. Lorsque le dégagement de gaz a été ralenti, nous avons scellé le matras à la lampe, et nous l'avons chauffé au bain-marie pendant 24 heures environ, en ouvrant ce matras de temps à autre pour voir s'il continuait à se dégager de l'acide chlorhydrique. Lorsque la réaction nous a paru terminée, nous avons transvasé le contenu du matras dans une capsule, et nous y avons ajouté de l'alcool dans le but de décomposer l'excès de chlorure d'acétyle. Nous avons évaporé ensuite au bain-marie jusqu'à ce que toute odeur d'acide chlorhydrique et d'éther acétique eût disparu, et nous avons placé dans le vide de la machine pneumatique la masse sirupeuse brunâtre et d'odeur de miel qui est restée après cette opé-

ration. Après 7 jours seulement des cristaux ont commencé à se former, et 3 jours ont alors suffi pour rendre la cristallisation complète. La matière qui se présentait sous la forme de cristaux baignés dans une huile brunâtre, a été exprimée fortement entre plusieurs doubles de papier buvard, et nous avons achevé de la purifier par une série de pressions et de cristallisations successives dans l'éther.

Le corps ainsi purifié a été soumis à l'analyse :

I. 0gr,3070 de substance nous ont donné 0gr,1773 d'eau et 0gr,7370 d'acide carbonique.

II. 0gr,2576 de substance nous ont donné 0gr,1453 d'eau et 0gr,6091 d'acide carbonique, ce qui conduit aux résultats suivants :

	I	II	Théorie.
C	65,47	64,48	64,86
H	6,41	6,26	6,30

Ces nombres correspondent à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^8H^6\Theta \\ C^2H^3\Theta \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

de l'acétoformobenzoïlate d'éthyle, et non à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^8H^6\Theta \\ C^2H^3\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

de l'acide acétoformobenzoïlique que nous avions cru obtenir, ce qui, du reste, remplit tout à fait notre but, qui était d'établir le caractère diatomique de l'acide formobenzoïlique. Il est intéressant toutefois de se rendre compte de la manière dont cet éther a pu prendre naissance. Nous n'avons fait aucune expérience dans cette voie; mais deux hypothèses sont possibles.

La première consiste à admettre que, lorsqu'on traite par l'alcool le produit immédiat de la réaction, ce liquide au contact du chlorure d'acétyle donne de l'éther acétique et de l'acide chlorhydrique, lequel, en agissant sur le mélange d'alcool et d'acide acétoformobenzoïlique formé, éthérifierait ce dernier à la manière ordinaire.

Les équations seraient alors les suivantes :

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^8H^6\Theta \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^8H^6\Theta \\ C^2H^3\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^8H^6\Theta'' \\ C^2H^3\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ ' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} C^8H^6\Theta \\ C^2H^3\Theta \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} \Theta^2 + H^2\Theta$$

D'après la seconde hypothèse, la réaction du chlorure d'acétyle sur l'acide formobenzoïlique donnerait lieu au remplacement des deux atomes d'hydrogène typique par de l'acétyle suivant l'équation :

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^8\text{H}^6\text{Ɵ}'' \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2\text{H}^3\text{Ɵ} \\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}\text{H} \\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^8\text{H}^6\text{Ɵ}'' \\ (\text{Ɵ}^2\text{H}^3\text{Ɵ})^2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2.$$

Ce corps, au contact de l'alcool, échangerait contre de l'éthyle le radical acétyle qui y serait substitué à l'hydrogène basique, comme l'indique l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^8\text{H}^6\text{Ɵ}'' \\ (\text{C}^2\text{H}^3\text{Ɵ})^2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2 + \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2\text{H}^5 \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ} = \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2\text{H}^3\text{Ɵ} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ} + \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^8\text{H}^6\text{Ɵ}'' \\ \text{Ɵ}^2\text{H}^3\text{Ɵ} \\ \text{Ɵ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2.$$

L'éther acétoformobenzoïlique se présente cristallisé en fines aiguilles parfaitement blanches et groupées autour de centres communs. Il a une odeur particulière qui rappelle légèrement celle du miel. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout, au contraire, fort bien dans l'éther et dans l'alcool. Son point de fusion est situé entre 73°,5 et 74° C. Après avoir été fondu, il ne se solidifie que très-lentement, même si l'on abaisse la température jusqu'à 10°.

25 grammes d'acide formobenzoïlique ne nous ont donné que 5 grammes de cette substance.

Nous continuons nos recherches sur ce corps et sur les dérivés de l'acide formobenzoïlique en général.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. Wurtz.

Synthèse de l'acide anisique et de l'un de ses homologues, par M. A. LADENBURG.

Trois acides renfermant 1 atome d'oxygène de plus que l'acide benzoïque, à savoir : l'acide oxybenzoïque, l'acide salicylique, et l'acide paroxybenzoïque, se rattachent, par de nombreux liens de parenté à l'acide benzoïque ; on peut les considérer comme de l'acide benzoïque dans lequel 1 atome d'hydrogène est remplacé par ƟH, et ils sont à cet acide ce que l'acide phénique est à la benzine.

L'acide anisique qui, d'après sa formule brute, pourrait être considéré comme un homologue de ces acides, ne l'est pas d'après ses propriétés. On doit plutôt l'envisager comme une combinaison éthérée; en effet, M. Saytzeff (1) a obtenu, en traitant l'acide anisique par l'acide iodhydrique, de l'iodure de méthyle et de l'acide paroxyben-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 129.

zoïque. Cependant cette réaction ne fixe pas d'une manière définitive la constitution de l'acide anisique, puisque l'acide paroxybenzoïque (comme ses isomères) renferme 2 atomes d'hydrogène qui peuvent être remplacés par des métaux ou par des radicaux alcooliques. Il reste donc à déterminer *lequel* de ces 2 atomes d'hydrogène se trouve remplacé par le méthyle. Pour décider cette question, il faut examiner de plus près la nature de ces 2 atomes, qui ne sont pas de valeur identique.

Dans les trois acides oxybenzoïques, l'un des atomes d'hydrogène basique appartient au groupe CO^2H et l'autre au groupe OH. Ces trois acides sont donc à l'acide benzoïque ce que l'acide lactique est à l'acide propionique :

$C^6H^4\left\{\begin{array}{l}CO^2H\\ OH\end{array}\right.$	C^6H^5,CO^2H
Acide oxybenzoïque.	Acide benzoïque.
$C^2H^4\left\{\begin{array}{l}CO^2H\\ OH\end{array}\right.$	C^2H^5,CO^2H
Acide lactique.	Acide propionique.

On voit de suite que l'un des atomes d'hydrogène dans l'acide paroxybenzoïque (et dans ses isomères) joue le même rôle que l'hydrogène basique de l'acide benzoïque; il correspond à celui des deux atomes d'hydrogène de l'acide lactique qui se trouve déjà dans l'acide propionique. Le second atome d'hydrogène des trois acides oxybenzoïques possède les propriétés basiques qui caractérisent l'hydrogène de l'acide phénique; il diffère donc du second atome d'hydrogène de l'acide lactique, lequel a conservé les propriétés qui caractérisent l'hydrogène typique des alcools (1).

On voit par ce qui précède que la différence de propriétés qui existe entre les deux atomes d'hydrogène des trois acides oxybenzoïques n'est pas aussi grande que la différence qu'on a constatée pour les deux atomes d'hydrogène des acides glycolique et lactique : l'alcool phénique lui-même forme plus facilement des combinaisons salines avec les métaux que l'alcool éthylique et cette propriété se retrouve dans ses dérivés. On s'explique ainsi pourquoi le salicylate potassique traité par une solution concentrée de potasse donne encore le salicylate bipotassique (*potassiosalicylate de potassium*), tandis que la même réaction n'a pas pu être réalisée pour l'acide lactique. On s'ex-

(1) L'existence simultanée de ces deux atomes pourrait entraîner des différences dans leurs propriétés.

plique de même que, par l'action des oxydes métalliques, on soit parvenu à préparer des sels de l'essence de *Gaultheria procumbens*, qui, d'après les expériences de M. Graebbe (1), doit être considérée comme le véritable éther monométhylique de l'acide salicylique.

Des faits analogues sont prouvés par les expériences suivantes relatives à l'acide paroxybenzoïque, et je me réserve de démontrer ultérieurement que les mêmes propriétés appartiennent à l'acide oxybenzoïque.

Pour ce qui concerne l'isomérie des trois acides oxybenzoïque, salicylique et paraoxybenzoïque, on peut s'en rendre compte en admettant avec M. Kekulé (2) que les deux radicaux CO^2H et OH sont placés d'une manière différente, l'un par rapport à l'autre.

J'ai dit plus haut que l'expérience de M. Saytzeff ne montre pas lequel des deux atomes d'hydrogène basique de l'acide paroxybenzoïque se trouve remplacé par le radical méthyle, car il est évident que la réaction employée aurait éliminé le méthyle, quelle que fût sa place dans l'acide anisique. Quelques propriétés de l'acide anisique paraissent indiquer que c'est plutôt l'hydrogène du groupe OH qui se trouve remplacé par le méthyle : c'est d'abord la réaction acide fortement prononcée, et ensuite la résistance qu'il oppose à la saponification.

Quoi qu'il en soit, la synthèse de l'acide anisique m'a paru présenter quelque intérêt; elle pouvait résoudre définitivement la question.

L'acide paroxybenzoïque qui m'a servi a été préparé à l'aide de l'acide anisique, et j'exposerai plus tard les méthodes que j'ai suivies pour la préparation des deux acides. J'ai commencé par préparer le paroxybenzoate potassique, en neutralisant l'acide paroxybenzoïque par un poids déterminé de carbonate de potasse. Quoique très-soluble dans l'eau, ce sel s'obtient aisément sous forme de petites lames blanches qui paraissent appartenir au système clinorhombique. Séché à 100°, il correspond à la formule $C^7H^5KO^3$, ce dont je me suis convaincu par l'analyse.

Mis en présence d'une solution concentrée de potasse caustique, ce sel engendre le paroxybenzoate bipotassique. Les propriétés de ce dernier rendent sa purification difficile; son existence est prouvée par l'action de l'iodure de méthyle qui le transforme en paroxy-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, 150.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie* t. CXXXVII, p. 150.

benzoate biméthylique, ou pour mieux dire en *méthylparoxybenzoate de méthyle*. Cette réaction a lieu d'après l'équation :

$$\text{G}^7\text{H}^4\text{K}^2\text{O}^3 + 2\text{GH}^3\text{I} = \text{G}^7\text{H}^4(\text{GH}^3)^2\text{O}^3 + 2\text{KI}.$$

Pour la préparation de cet éther, j'ai chauffé à 130° dans un tube scellé à la lampe les quantités théoriques de paroxybenzoate monopotassique, de potasse caustique et d'éther méthyliodhydrique, en ajoutant un peu d'alcool absolu. Le produit de cette réaction étan mis en contact avec l'eau, il se sépare un liquide huileux qui s'enlève facilement par l'éther et qui n'est autre que le paroxybenzoate biméthylique. Je reviendrai sur cet éther dans un mémoire plus complet, et je me contente pour le moment de parler du produit de sa décomposition par les bases. Une ébullition prolongée avec une solution de potasse caustique le décompose; il se forme le sel de potasse d'un acide précipitable par l'acide chlorhydrique. Cet acide est très-peu soluble dans l'eau; on peut le faire cristalliser dans l'eau bouillante et on l'obtient ainsi facilement à l'état de pureté. Il cristallise en aiguilles comme l'acide anisique ordinaire; il se sublime à une température assez élevée; son point de fusion a été trouvé à 175°, identique, par conséquent, avec celui de l'acide anisique ordinaire.

Une analyse, exécutée d'après la méthode que j'ai indiquée il y a quelque temps (1), m'a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C	63,46	63,17
H	5,56	5,26

Le sel d'argent du nouvel acide s'obtient facilement en traitant le sel ammoniacal neutre par l'addition d'une solution d'azotate d'argent. On obtient ainsi un précipité blanc que l'eau bouillante dépose en petites aiguilles.

Un dosage d'argent m'a donné 41,49 p. %; la formule $\text{G}^8\text{H}^7\text{AgO}^3$ exige 41,70 p. %.

La saponification du paroxybenzoate biméthylique n'élimine donc pas tout le méthyle qui se trouve dans l'éther; c'est l'un des deux atomes du radical méthyle qui s'échange contre du potassium, et il ne peut pas rester de doute que ce soit le méthyle qui se trouve dans le groupe GO^2H. Le nouvel acide doit donc être considéré comme de l'acide méthylparoxybenzoïque, et les faits précédents me semblent démontrer d'une manière suffisante qu'il est identique avec l'acide

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique.*, nouv. sér., t. IV, p. 261.

anisique. La constitution de l'acide anisique est donc définitivement établie, et, de plus, il est possible de le préparer par synthèse totale, puisque l'acide paroxybenzoïque peut être produit à l'aide du toluol, et celui-ci à l'aide de la benzine.

Il m'a paru intéressant de préparer un acide homologue de l'acide anisique, à savoir : l'acide éthylparoxybenzoïque. L'opération est tout à fait analogue à celle que je viens de décrire : il suffit de remplacer l'iodure de méthyle par l'iodure d'éthyle. La saponification du paroxybenzoate diéthylique, substance que je décrirai à une autre occasion, donne naissance à ce nouvel acide. Il est moins soluble encore que l'acide anisique ; par le refroidissement d'une solution bouillante, il cristallise en aiguilles qui présentent la plus grande ressemblance avec l'acide anisique. Il se sublime sans décomposition; son point de fusion est situé à 195°.

L'analyse exécutée avec l'iodate d'argent et l'acide sulfurique, dans un tube scellé, a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C	65,22	65,06
H	6,38	6,03

J'ai ensuite analysé le sel de baryte, qui m'a donné 29,26 p. $^0/_0$ de baryum, tandis que la formule $C^9H^9BaO^3$ exige 29,34 p. $^0/_0$.

Je suis occupé actuellement à faire une étude plus complète de cet acide ; j'en donnerai les résultats en même temps que la description d'autres dérivés de l'acide paroxybenzoïque. J'espère pouvoir publier bientôt des recherches sur des combinaisons correspondant à celles-ci, mais provenant de l'acide oxybenzoïque.

Ces expériences ont été faites au laboratoire de M. Kekulé.

Sur le peroxyde d'hydrogène et sur l'ozone, par **M. C. WELTZIEN.**

— Première partie. —

Il est peu de corps qui, dans ces dernières années, aient autant occupé les chimistes que l'eau oxygénée et l'ozone. M. Otto, dans la dernière édition de son *Traité de chimie* (t. II, p. 187), dit expressément que c'est à dessein qu'il n'a pas traité à fond l'histoire de l'oxygène actif. Depuis 1840, les journaux de chimie ont publié de nombreux mémoires de M. Schoenbein et autres sur ce sujet. Indépendamment de ces travaux très-étendus, il a paru en 1863 une monographie par M. Meissner (1). On serait tenté de croire, d'après cela, que l'on doit

(1) *Untersuchungen über den Sauerstoff.* Hannover, 1863.

être d'accord au moins sur les faits fondamentaux qui ont trait à l'oxygène actif, malgré les différences qui se rencontrent dans leur interprétation théorique. Tel n'est pourtant pas le cas, et je saisis l'occasion de quelques faits nouveaux que j'ai à ajouter à l'histoire de l'eau oxygénée, pour discuter les théories qui ont été émises sur ce corps et sur l'ozone, qui a avec lui des rapports si intimes.

Je me suis toujours procuré l'eau oxygénée pure en traitant l'hydrate cristallisé de peroxyde de baryum par l'acide carbonique ou par l'acide sulfurique étendu. Pour obtenir l'hydrate de peroxyde de baryum cristallisé, j'ai précipité l'eau oxygénée brute par l'hydrate de baryte, en séparant d'abord les premières portions du précipité contenant du peroxyde de fer.

I. *Action du fer et de l'aluminium sur l'eau oxygénée.* — Lorsqu'on met du fer pur, par exemple du fil de clavecin, dans de l'eau oxygénée, il se recouvre peu à peu complétement de petites bulles d'oxygène, puis il s'en détache de petits flocons qui entraînent les bulles de gaz. Le fer passe peu à peu à l'état d'hydrate ferrique normal (1); une molécule de fer (112) fixe donc 3 molécules d'eau oxygénée

$$\text{Fe} + 3\text{H}^2\text{O}^2 = \text{H}^6\text{FeO}^6 \quad (2).$$

L'hydrate ferrique ainsi obtenu a été desséché au-dessus de l'acide sulfurique et analysé par mon préparateur, M. Mühlhauser, qui y a trouvé 23,0 p. % d'eau au lieu de 25,2 qu'exige la théorie.

L'aluminium se comporte à l'égard de l'eau oxygénée comme le fer, c'est-à-dire qu'il donne naissance à l'hydrate aluminique normal.

II. *Action des sels ferreux sur l'eau oxygénée.* — (*a*) Lorsqu'à une solution de sulfate de protoxyde de fer on ajoute du sulfocyanure de potassium, il ne se produit aucune coloration; mais lorsque l'on y ajoute ensuite de l'eau oxygénée, elle se colore instantanément en rouge, par suite de la formation de sulfocyanure ferrique, en même temps qu'il se précipite de l'hydrate ferrique.

$$6fe\text{SO}^4 + 12\text{KCAzS} = 6fe\text{C}^2\text{Az}^2\text{S}^2 + 6\text{K}^2\text{SO}^4$$

et

$$6fe\text{C}^2\text{Az}^2\text{S}^2 + 3\text{H}^2\text{O}^2 = 2\text{FeC}^6\text{Az}^6\text{S}^6 + \text{H}^6\text{FeO}^6.$$

(*b*) Si l'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution d'iodure ferreux, il se sépare de l'iode et de l'hydrate ferrique :

$$2fe\text{I}^2 + 3\text{H}^2\text{O}^2 = \text{H}^6\text{FeO}^6 + 2\text{I}^2.$$

(1) Un hydrate normal est celui qui contient autant de molécules d'eau qu'en exige l'atomicité du métal.

(2) Ferrosum, $fe = 56$; ferricum, $\text{Fe} = 112$. — *Voir* Weltzien, *Systematische Ubersicht der Silicate.* Giessen, 1864, t. XIV.

(c) Lorsqu'à une solution de sulfate ferreux on ajoute de l'eau oxygénée, il se forme immédiatement un précipité de sulfate ferrique basique et la solution renferme un sulfate ferrique acide. M. Mühlhauser a analysé le sel basique :

I. $0^{gr},352$ lui ont fourni 0,2117 d'hydrate ferrique et 0,1412 de sulfate de baryum.

II. $0^{gr},7304$ lui ont donné 0,4397 d'hydrate ferrique et 0,3047 de sulfate de baryum.

D'où l'on tire :

	I.	II.	Calculé.
Oxyde ferrique	60,14	60,20	59,2
SO^3	13,43	14,23	14,6
H^2O	»	»	26,2

D'après ces analyses, la composition de ce sel basique correspond à la formule :

$$Fe^2(SO^2)O^7 + 8H^2O.$$

Quant au sel acide resté en dissolution, il contient l'oxyde ferrique et l'acide sulfurique dans le rapport de 1 : 5. La réaction de l'eau oxygénée sur le sulfate ferreux peut, en conséquence, être exprimée par l'équation :

$$6feSO^4 + 3H^2O^2 + H^2O = Fe^2SO^9,8H^2O + FeS^5O^{18}.$$

(d) A une solution de sulfate ferreux on a ajouté de la potasse en excès, puis de l'eau oxygénée; dans ces circonstances il pourrait se former du ferrite de potasse; mais cela n'a pas lieu, car l'hydrate ferreux se transforme visiblement en hydrate ferrique. Ce corps a été soumis à l'analyse par M. Birnbaum : 0,283 de substance desséchée à 100° ont donné 0,052 = 18,3 p. $^0/_0$ d'eau; la formule H^4FeO^5 exige 18,4 p. $^0/_0$. La réaction a donc lieu, en partant de l'hydrate ferreux, suivant l'équation :

$$2H^2feO^2 + H^2O^2 = H^4FeO^5 + H^2O;$$

mais je suis assez porté à croire que c'était de l'hydrate ferrique normal qui a pris naissance, et qui, par sa dessiccation à 100°, a perdu une molécule d'eau.

III. *Action du magnésium sur l'eau oxygénée.* — L'eau oxygénée agit lentement sur le magnésium; il se forme un liquide très-alcalin, renfermant de l'hydrate de magnésie

$$Mg + H^2O^2 = H^2MgO^2.$$

Ce liquide, évaporé à sec au bain-marie, donne une masse blanche

qui est encore soluble dans l'eau et dont la réaction est fortement alcaline.

IV. *Action du thallium sur l'eau oxygénée.*— M. Schœnbein, qui a étudié cette action (1), fait remarquer que le thallium se trouve immédiatement transformé en peroxyde et que le protoxyde de thallium, qui se produit aussi dans cette circonstance, est dû à une action ultérieure de l'eau oxygénée sur le peroxyde de thallium, action dans laquelle ces deux peroxydes se réduisent mutuellement. Il se forme donc, par l'action de l'eau oxygénée sur le thallium, les hydrates thalleux et thallique; mais ce n'est pas, comme cela a lieu pour le fer, un hydrate thallique normal qui prend naissance, mais un hydrate qui ne renferme que 2 atomes d'hydrogène; il faut, en conséquence, qu'il y ait élimination d'eau et que la réaction se passe suivant l'équation :

$$2tl^2 + 4H^2\text{O}^2 = 2Htl\text{O} + H^2(\text{Tl})^{VI}\text{O}^4 + 2H^2\text{O}.$$

L'hydrate thalleux se trouve dans la liqueur alcaline séparée par filtration de l'hydrate thallique. La quantité d'hydrate thalleux formée et sa présence dans la liqueur, dès le commencement de la réaction, montrent bien que tel est le sens de cette réaction. D'autre part, l'eau oxygénée agit sur l'hydrate thallique comme l'a indiqué M. Schœnbein. En effet, si l'on traite cet hydrate par l'eau oxygénée, il disparaît peu à peu et la liqueur contient du protoxyde de thallium, en même temps que l'on observe un dégagement constat d'onxygène; mais l'action est si lente qu'elle n'est pas complète au bout de quatre jours pour réduire quelques milligrammes seulement d'hydrate thallique.

M. Birnbaum a soumis à l'analyse l'hydrate thallique obtenu dans ces conditions : $0^{gr},1952$ d'hydrate, desséché d'abord au-dessus de l'acide sulfurique, a perdu, à 100°, $0^{gr},0066 = 3,90$ p. $^0/_0$ d'eau, et la substance a présenté l'aspect du peroxyde de thallium anhydre; chauffée à 160°, elle n'a pas subi d'autre altération. La solution sulfurique de l'oxyde thallique, neutralisée exactement par l'ammoniaque, a été ensuite précipitée par l'hypochlorite de soude; ce précipité, séché à 100°, pesait $0^{gr},1874 = 85,5$ p. $^0/_0$ de thallium.

La formule $H^2\text{Tl}\text{O}^4$ exige :

$$\text{Tl} = 86,1; \quad H^2\text{O} = 3,8; \quad \text{O} = 10,1.$$

Ce composé est donc un hydrate de l'oxyde étudié par M. Strecker (2)

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 39.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 207.

et considéré jusqu'à présent comme un peroxyde. D'après M. Lamy, le composé obtenu en précipitant par un alcali une solution de chlorure thallique retient encore à 100° une molécule d'eau qui ne se dégage qu'à une température plus élevée, sans changement de couleur; ce qui ne s'accorde ni avec les recherches de M. Strecker, ni avec les miennes.

V. *Action de l'eau oxygénée sur l'azotate d'argent ammoniacal.* — L'azotate d'argent ne subit aucune altération par l'eau oxygénée; mais lorsqu'on fait agir ce sel en solution ammoniacale, il se produit immédiatement un vif dégagement d'oxygène et il se sépare de l'argent métallique à l'état d'une poudre blanche grenue. Il est très-probable que dans cette réaction il commence par se former du peroxyde d'argent qui, en présence d'un excès d'eau oxygénée, réduit cette dernière en perdant lui-même son oxygène :

$$2H^3AgAz,Az\Theta^3 + H^2\Theta^2 = 2H^4Az,Az\Theta^3 + Ag^2\Theta^2$$

et

$$Ag^2\Theta^2 + 2H^2\Theta^2 = Ag^2 + 2H^2\Theta + 2\Theta.$$

VI. *Action de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium.* — L'eau oxygénée, considérée comme un *antozonide*, ne devrait pas décomposer l'iodure de potassium; néanmoins, M. Schœnbein (1) dit que l'eau oxygénée faible, en présence de l'iodure de potassium, décompose peu à peu ce dernier avec lenteur. Le même chimiste dit ailleurs (2), qu'il n'y a pas décomposition, et à l'occasion des réactifs de l'eau oxygénée (3), il affirme que celle-ci, lorsqu'elle est très-étendue, n'a pas d'action, ou seulement une action très-lente, sur l'iodure de potassium, mais que lorsqu'elle est concentrée il y a décomposition. M. Meissner dit : « Quant à l'action de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium, M. Schœnbein s'est exprimé d'une manière assez vague », et plus loin, « mes observations me portent à aller plus loin et à affirmer qu'une solution d'eau oxygénée parfaitement neutre et pure ne décompose pas du tout, à elle seule, l'iodure de potassium; lorsqu'il paraît y avoir décomposition, c'est qu'elle est provoquée par des circonstances particulières, telles que la présence du sulfate ferreux, par exemple. » Ce qui ressort de cette assertion de M. Meissner c'est que ce chimiste, qui avance que M. Schœnbein ne s'est pas servi d'eau oxygénée pure, n'a pas opéré lui-même sur ce composé à *l'état de*

(1) *Uber chemische Berührungswirkungen. Baseler Abhandlungen*, t. I, 4e sér., p. 467.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXV, p. 79.

(3) *Baseler Verhandlungen*, t. II, 4e sér., p. 420.

pureté, sans quoi il aurait certainement pu trancher la question sans avoir recours à des conjectures.

En réalité, l'eau oxygénée parfaitement pure et neutre décompose l'iodure de potassium, ce que l'on reconnaît facilement à ce que la liqueur devient alcaline par suite de la potasse mise en liberté. Cette alcalinité est cause de ce qu'il ne peut y avoir que de petites quantités d'iodure décomposées, parce qu'à l'affinité de la potasse se joint son action sur l'eau oxygénée elle-même, circonstance qui a été aussi mentionnée par Brodie (1).

L'action de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium présente trois phases : dans la première, il se forme du peroxyde de potassium; dans la seconde phase, celui-ci se décompose en hydrate de potasse et oxygène; et dans la troisième, l'acide iodhydrique formé est décomposé en donnant de l'eau et de l'iode.

$$1)\ 2KI + H^2\Theta^2 = K^2\Theta^2 + 2HI$$
$$2)\ K^2\Theta^2 + H^2\Theta = 2KH\Theta + \Theta$$
$$3)\ 2HI + \Theta = H^2\Theta + I^2.$$

Lorsque la solution est préalablement acidulée, la séparation de l'iode est plus rapide, parce qu'alors la réaction n'a qu'une phase, l'eau oxygénée rencontrant immédiatement de l'acide iodhydrique. D'après M. Meissner (2), la réaction est plus rapide lorsqu'on acidule la solution d'iodure que lorsque l'acidité est due à l'eau oxygénée, parce que, dans ce dernier cas, l'acide exerce son action *protectrice* (3) sur l'eau oxygénée. Ce n'est pas là la raison de cette différence; celle-ci tient à ce que, dans ce dernier cas, il faut d'abord que l'acide agisse en mettant de l'acide iodhydrique en liberté.

L'iode ainsi séparé d'une solution acide d'iodure de potassium peut facilement être dosé par la méthode de M. Bunsen. M. Brodie (4) s'est servi de ce moyen pour déterminer la valeur d'un peroxyde de baryum.

VII. *Action de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium en présence des sels ferreux.* — Le réactif le plus sensible pour déceler l'eau oxygénée est l'empois ioduré de potassium additionné d'une petite quantité de sulfate ferreux; il se produit immédiatement une coloration bleue, et

(1) Brodie. *Poggendorff's Annalen*, t. cxx, p. 296.
(2) Meissner, *loc. cit.*, p. 85.
(3) *Ibid.*, p. 233.
(4) Brodie, *loc. cit*, p. 300.

l'on peut, suivant M. Schœnbein (1), reconnaître par cette méthode la présence de $\frac{1}{10.000.000}$ d'eau oxygénée (2).

Cette réaction repose sur une double décomposition donnant naissance à du sulfate de potassium et à de l'iodure ferreux qui, sous l'influence de l'eau oxygénée, éprouve la transformation exprimée par la seconde des équations ci-dessous :

$$2KI + feSO^4 = K^2SO^4 + feI^2$$
$$2feI^2 + 3H^2O^2 = H^6FeO^6 + 2I^2.$$

La sensibilité de la réaction tient à la grande quantité d'iode mise en liberté. Cette sensibilité est diminuée par les acides parce que, suivant M. Schœnbein et M. Meissner, l'eau oxygénée a, dans ce cas, plus de stabilité; mais cela tient plutôt à ce que l'acide libre, agissant d'abord sur l'iodure de potassium, forme de l'acide iodhydrique et un sel de potasse, et que, par suite, la double décomposition entre l'iodure de potassium et le sel ferreux se fait plus difficilement.

VIII. *Action de l'eau oxygénée sur le permanganate de potasse.* — La décomposition du permanganate de potasse par l'eau oxygénée a été, en premier lieu, mentionnée par M. Brodie (3). M. Schœnbein (4) cite le permanganate de potasse comme un réactif de l'eau oxygénée tellement sensible qu'il peut déceler la présence de 1/1,000,000 de ce corps dans une solution aqueuse. M. Brodie (5) pense que cette réaction a lieu suivant l'équation :

$$4HCl + H^2mn^2O^8 + 5H^2O^2 = 2mnCl^4 + 8H^2O + 5O^2 \quad (6).$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIX, p. 66.

(2) M. Meissner (*loc. cit.*, p. 80) fait observer que la quantité de sel ferreux à ajouter doit être très-petite, et il donne pour cette réaction l'explication suivante : « La réaction qui se manifeste lorsqu'on ajoute du sulfate ferreux au mélange d'eau oxygénée et d'iodure de potassium est provoquée par l'oxydation, à l'état de sulfate ferrique insoluble, du sulfate ferreux aux dépens de l'eau oxygénée; cette oxydation provoque la décomposition d'une autre portion de l'eau oxygénée dont l'oxygène se porte sur l'iodure de potassium qu'il décompose. Mais si l'on ajoute trop de sulfate ferreux, celui-ci s'empare d'une grande partie de l'oxygène qui se serait porté sur l'iodure de potassium et, par suite, il y a beaucoup moins d'iode mis en liberté, et il peut même arriver qu'il s'empare ainsi de la totalité de l'eau oxygénée et que l'iodure de potassium reste inaltéré.

(3) *Philosophical transactions*, 1850, t. II, p. 779. — Ce travail est reproduit dans le *Jahresbericht für Chemie*, etc. pour 1850, p. 248-296, mais sans mentionner l'action du permanganate sur l'eau oxygénée.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 157; et *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIX, p. 66.

(5) *Poggendorff's Annalen* t. CXX, p. 301.

(6) Je fais usage ici de la notation que j'ai l'habitude d'employer.

M. Aschoff (1) est arrivé aux mêmes résultats et, pour ma part, je les ai vérifiés dans tout le cours de mes recherches.

M. Brodie ajoute que toutes ses expériences prouvent que, dans cette réaction, tous les corps qui se décomposent dégagent la même quantité d'oxygène.

C'est M. Wœhler (2) qui le premier, en s'appuyant sur les analyses de M. Geuther, a émis l'opinion que dans la réaction de l'eau oxygénée sur le peroxyde de manganèse, en présence de l'acide chlorhydrique, ces deux corps mettaient en liberté des quantités équivalentes d'oxygène. Cette réaction est ordinairement représentée par l'équation :

$$MnO^2 + HCl + HO^2 = MnCl + 2HO + 2O$$

ou, si l'on ne tient pas compte de l'acide chlorhydrique :

$$MnO^2 + HO^2 = MnO + HO + 2O \quad (3).$$

Cette dernière équation, quoique ne représentant qu'une formule symbolique, exprime cependant une erreur, car on sait que le peroxyde de manganèse décompose l'eau oxygénée sans être réduit lui-même, ou, comme on dit, agit *catalytiquement;* il vaudrait donc mieux remplacer l'équation ci-dessus par :

$$MnO^2 + HO^2 = MnO^2 + HO + O.$$

Lorsqu'on fait agir le permanganate de potasse pur sur l'eau oxygénée, la réaction a lieu avec production d'hydrate de potasse et d'hydrate manganique, et dégagement d'oxygène :

$$2Kmn\Theta^4 + 2H^2\Theta^2 = 2HK\Theta + H^2\text{M}n\Theta^4 + 3\Theta^2 \quad (4).$$

Ainsi, la réaction produit 3 molécules d'oxygène et non 5, comme cela résulterait de l'équation de M. Brodie, et l'on voit qu'il n'est pas possible d'attribuer à chacun des corps réagissants la moitié de l'oxygène dégagé.

Les analyses effectuées par M. Swiatowski ont conduit aux résultats suivants :

$0^{gr},7$ de permanganate de potasse pur ont été traités par de l'eau oxygénée, l'hydrate manganique recueilli sur un filtre; la liqueur, filtrée, neutralisée par de l'acide chlorhydrique, fut évaporée à sec et

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXI, p. 403.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCI, p. 127.
(3) *Grahom-Otto's Lehrbuch der Chemie*, t. II, 1re sér., p. 297.
(4) *mn* manganosum = 55 ; Mn manganicum = 2*mn* = 110.

produisit 0,321 de chlorure de potassium au lieu de 0,330 qu'exige la théorie.

$1^{gr},2276$ de l'hydrate manganique ainsi obtenu, séché à 100°, a subi par la calcination dans un courant d'acide carbonique une perte de $0^{gr},1044 = 8,50$ p. $^0/_0$ d'eau.

Une quantité indéterminée du précipité fut traitée par l'acide chlorhydrique; le chlore ainsi dégagé fut dirigé dans une solution d'iodure de potassium, et l'iode mis en liberté fut dosé par la méthode de M. Bunsen; enfin le manganèse fut dosé dans la solution chlorhydrique.

	I.	II.	III.
Iode mis en liberté	0,388	0,6400	0,7200
Oxygène correspondant	0,024	0,0403	0,0453
Manganèse	0,138	0,2255	0,2332

Les quantités d'oxygène nécessaires pour former avec le manganèse du protoxyde de manganèse sont :

0,040 0,0656 0,0679

La quantité totale d'oxygène renfermée dans le précipité est donc :

0,064 0,1058 0,1132

On tire de ces chiffres les rapports de l'oxygène au manganèse :

Manganèse. Oxygène.

$$1)\quad \frac{0,138}{110} : \frac{0,064}{16} = 1 : 3,1$$

$$2)\quad \frac{0,2255}{110} : \frac{0,1058}{16} = 1 : 3,2$$

$$3)\quad \frac{0,2332}{110} : \frac{0,1132}{16} = 1 : 3,3$$

On pourrait désirer un accord plus complet entre ces résultats; néanmoins on peut en conclure, d'une manière indubitable, que le précipité manganique a pour composition :

$$H^2MnO^4.$$

On sait que lorsque l'on fait agir l'acide chlorhydrique sur le permanganate de potasse, en favorisant l'action par la chaleur, on obtient du chlorure de potassium, du chlorure manganeux, de l'eau et du chlore :

$$2KmnO^4 + 16HCl = 2KCl + 2mnCl^2 + 8H^2O + 5Cl^2.$$

On voit qu'il y a exactement le même nombre de molécules de

chlore mises en liberté qu'il y a de molécules d'oxygène, lorsque l'on traite le permanganate de potasse par l'eau oxygénée en présence de l'acide chlorhydrique. Comme l'eau oxygénée est décomposée par le chlore, on peut admettre que tout l'oxygène dégagé dans la réaction en question provient de l'eau oxygénée. J'ai déjà émis cette opinion il y a six ans (1), et je disais en même temps qu'il n'était pas nécessaire d'admettre une action de contact dans la décomposition de l'eau oxygénée par le peroxyde de manganèse en présence de l'acide chlorhydrique, et qu'on pourrait envisager cette décomposition de la manière suivante :

$$2mn\Theta^2 + 8HCl = 2mnCl^2 + 4H^2\Theta + 2Cl^2$$

et

$$Cl^2 + H^2\Theta^2 = 2HCl + \Theta^2.$$

L'action de l'eau oxygénée sur le permanganate de potasse a lieu, comme on l'a vu, suivant l'équation :

$$2Kmn\Theta^4 + 2H^2\Theta^2 = 2HK\Theta + H^2Mn\Theta^4 + 3\Theta^2.$$

Si l'hydrate manganique formé est réductible réellement par l'eau oxygénée, à l'état d'oxyde manganeux, on retrouve les 2 molécules d'oxygène qui manquent :

$$H^2Mn\Theta^4 + 3H^2\Theta^2 = 2mn\Theta + 4H^2\Theta + 2\Theta^2.$$

Si l'on combine ces deux équations, il vient :

$$2Kmn\Theta^4 + 5H^2\Theta^2 = 2HK\Theta + 2mn\Theta + 4H^2\Theta + 5\Theta^2.$$

Dans la première phase de la réaction, ce sont 2 molécules d'eau oxygénée qui interviennent, tandis qu'il y en a 3 dans la seconde phase. La dernière réaction ne se produit pas, et pour que toute l'action se passe suivant l'équation de M. Brodie, il faut faire intervenir l'acide chlorhydrique.

IX. *Action de l'eau oxygénée sur le ferrocyanure de potassium.* — Relativement à cette action, M. Brodie (2) dit que, lorsqu'on ajoute une solution acide d'eau oxygénée à une solution acide de ferrocyanure de potassium, il y a oxydation et que le ferrocyanure passe à l'état de ferricyanure. Il ajoute que cette action exige un certain temps et qu'elle est extrêmement lente avec des solutions étendues.

La réaction ne peut se produire qu'en vertu de l'équation :

$$2K^4feCy + Cl^2H^2 + H^2\Theta^2 = K^6FeCy^{12} + 2KCl + 2H^2\Theta,$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxv, p. 127.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. cxx, p. 302.

et elle se conçoit aisément en admettant que le chlore se sépare de l'acide chlorhydrique et agisse alors, à la manière ordinaire, sur le ferrocyanure.

Mais cette réaction ne peut avoir cette netteté qu'autant que la quantité d'acide ajoutée est exactement celle que nécessite l'équation ci-dessus; si elle est plus grande, il se forme de l'acide ferrocyanhydrique qui, en se décomposant, donne du bleu de Prusse; c'est pourquoi je n'ai pas poussé plus loin l'étude de cette réaction.

Si à une solution neutre de ferrocyanure on ajoute une solution également bien neutre d'eau oxygénée, il se forme également du ferricyanure, et en même temps la liqueur devient alcaline par suite de la formation de potasse :

$$2(K^4Cy^6fe) + H^2O^2 = K^6FeCy^{12} + 2HKO.$$

Cette action se trouve donc parfaitement d'accord avec celle de l'ozone humide sur le cyanure jaune, signalée par M. Schœnbein (1).

D'après M. Brodie (2), le ferricyanure de potassium se transforme très-facilement en ferrocyanure par l'action du peroxyde de baryum, et cela tient à la nature alcaline du baryum; cette transformation a lieu avec une grande facilité par le potassium ou le sodium employés à l'état d'amalgame (3). Cette transformation par le peroxyde de baryum a lieu, d'après les analyses de M. Brodie, suivant l'équation :

$$2K^3Fe^2Cy^6 + Ba^2O^2 = 2K^3BaFe^2Cy^6 + O^2.$$

Cette équation, dans la notation que j'emploie, devient :

$$K^6FeCy^{12} + BaO^2 = K^4feCy^6 + K^2BafeCy^6 + O^2.$$

X. *Action de l'eau oxygénée sur le ferricyanure de potassium.* — Parmi les réactifs les plus sensibles de l'eau oxygénée, M. Schœnbein mentionne un mélange de ferricyanure de potassium avec un sel ferrique. Sous l'influence de l'eau oxygénée, ce mélange donne un précipité de bleu de Prusse; il est possible, par ce moyen, de déceler la présence de 1/50,000e d'eau oxygénée. M. Schœnbein explique la formation de ce précipité par la réduction du sel ferrique en sel ferreux sous l'influence de l'eau oxygénée. Mais cette explication est erronée, sans quoi ce ne serait pas du bleu de Prusse ($fe^3Fe^2Cy^{18}$) qui se précipiterait, mais bien du bleu de Turnbull (fe^3FeCy^{12}). Les sels ferriques ne

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LXVII, p. 83 et 86.

(2) *Loc. cit.*, t. CXX, p. 303.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 166.

sont pas réduits par l'eau oxygénée, ainsi que je m'en suis assuré; le ferricyanure, au contraire, se transforme en ferrocyanure, et c'est ce qui explique la formation du bleu de Prusse :

$$K^6FeCy^{12} + H^2O^2 = H^2K^2feCy^6 + K^4feCy^6 + O^2$$

et $$3(H^2K^2feCy^6) + 2FeCl^6 = Fe^2fe^3Cy^{18} + 6HCl + 6KCl.$$

XI. *Sur les peroxydes de potassium, de sodium et de baryum.* — Les peroxydes des métaux alcalins furent découverts, comme on sait, par Gay-Lussac et Thénard, qui mentionnent aussi leur décomposition sous l'influence de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique, mais ils n'ont pas observé la formation de l'eau oxygénée dans ces circonstances. M. Schœnbein (1), à qui on doit cette observation, s'exprime de la manière suivante à l'égard de l'action de l'eau sur ces peroxydes :

« On devrait s'attendre à ce que les peroxydes alcalins, sous l'influence de l'eau, fournissent de l'eau oxygénée et de la potasse ou de la soude; cependant tous les traités de chimie annoncent que l'eau en agissant sur les peroxydes alcalins en dégage de l'oxygène ordinaire et les transforme en potasse ou en soude. C'est, en effet, ce qui a lieu en apparence, car ces peroxydes se dissolvent dans l'eau en produisant un dégagement abondant d'oxygène; mais la solution, outre l'alcali, renferme toujours une quantité plus ou moins grande d'eau oxygénée. »

D'après cette réaction il faut donc admettre que de l'eau oxygénée prend naissance, mais que, se trouvant en présence d'un hydrate alcalin qui exerce, comme on sait, sur elle une action destructive, elle se décompose d'autant plus vite et plus complétement que l'action de l'eau est plus énergique et que la solution est plus concentrée; de sorte qu'au bout d'un certain temps, la liqueur ne renferme plus que peu ou point d'eau oxygénée.

Contrairement à ces faits, M. Brodie (2) parle de *solutions* de peroxydes alcalins. Quant à la solution de peroxyde de baryum, dont il parle, il faut y voir une solution de ce corps dans l'acide chlorhydrique faible. Mais, suivant mon opinion, c'est une solution plus ou moins acide d'eau oxygénée et de chlorure de baryum. La solution de peroxyde de sodium s'obtient en faisant digérer du peroxyde de baryum avec du carbonate de sodium et filtrant pour séparer le carbonate de

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXVII, p. 263 (1864).

(2) *Ueber Oxydation und Desoxydation, verursacht durch die alkalischen Superoxyde; Poggendorff's Annalen*, t. CXX, p. 199.

baryum; on l'obtient aussi en précipitant une solution chlorhydrique de peroxyde de baryum par le carbonate de sodium et filtrant.

D'après les remarques que j'ai faites plus haut, au sujet de la solution de peroxyde de baryum, la liqueur obtenue dans ce dernier cas doit renfermer du chlorure et du carbonate de sodium, et plus ou moins d'eau oxygénée; mais il ne peut pas être question d'une solution de peroxyde de sodium. La solution obtenue par le premier mode de préparation indiqué par M. Brodie pourrait, à la rigueur, renfermer de l'hydrate de peroxyde de sodium, d'après l'équation :

$$BaO^2 + Na^2CO^3 + H^2O = BaCO^3 + 2HNaO^2.$$

Dans le temps, j'ai cherché à obtenir les hydrates de peroxydes alcalins en faisant agir le peroxyde de baryum très-divisé sur les sulfates de potassium, de sodium et de lithium. J'obtins toujours ainsi des hydrates de protoxydes alcalins, un dégagement d'oxygène et du sulfate de baryum. Dans les premiers moments, les hydrates étaient accompagnés de plus ou moins d'eau oxygénée qui, sous l'influence de l'alcalinité de la liqueur, se détruisait très-rapidement.

$$BaO^2 + K^2SO^4 + 2H^2O = BaSO^4 + HKO + H^2O^2.$$

Je suis arrivé au même résultat en suivant les indications données par M. Brodie pour préparer les peroxydes alcalins; j'ai obtenu du carbonate de baryum, de l'hydrate de protoxyde alcalin, et de l'eau oxygénée se conservant plus longtemps que dans le cas précédent, à cause de la présence d'un excès de carbonate alcalin

$$BaO^2 + K^2CO^3 + 2H^2O = BaCO^3 + 2HKO + H^2O^2.$$

Ainsi, il ne peut être question d'une solution de peroxyde alcalin, car la solution renferme de l'hydrate de protoxyde, plus ou moins d'eau oxygénée, et, suivant les circonstances, un excès de carbonate alcalin. La quantité d'eau oxygénée disparaît peu à peu, en raison de l'alcalinité de la liqueur. Si donc l'on veut examiner l'action de l'eau oxygénée sur une liqueur alcaline, il vaudra mieux ajouter l'eau oxygénée à la liqueur alcaline que cette dernière à l'eau oxygénée.

(La fin au prochain numéro.)

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'iodure de potassium, par M. PAYEN (1).

1° L'iodure de potassium du commerce et des pharmacies contient en général du carbonate de potasse et de l'iode en excès.

2° L'iodure de potassium, soit pur, soit légèrement alcalin, en solution aqueuse saturée, peut gonfler les granules de fécule au point d'accroître de 25 à 30 fois leur volume, en dissolvant la substance interne et donnant à la couche externe une énorme extension.

3° La bromure de potassium agit de la même façon.

4° Les chlorures alcalins ne donnent lieu ni au gonflement de la fécule ni à la dissolution de la substance amylacée.

5° La solution aqueuse saturée d'iodure de potassium, étendue de 3 1/2 volumes d'eau et au delà, est inerte, à froid, sur la fécule.

6° L'acide carbonique met partiellement en liberté l'iode de l'iodure de potassium légèrement alcalin et ioduré.

7° L'air atmosphérique peut produire un effet analogue, à moins qu'il ne soit dépouillé d'acide carbonique.

8° L'iodure de potassium pur, en solution saturée, dans un vase diaphane clos, reste longtemps incolore à la lumière diffuse et plus de deux heures au soleil. La fécule gonflée à froid par 16 à 25 fois son volume de cette dissolution, reste incolore dans ces deux circonstances.

9° Dans les mêmes conditions la solution d'iodure de potassium ioduré légèrement alcalin est colorée en jaune; son empois translucide se teint en violet.

10° On reconnaît des traces d'iode libre dans l'iodure de potassium, à l'aide d'un très-léger excès d'acide acétique qui produit une teinte jaune dans la solution, et de 2 à 5 centièmes de fécule amylacée, celle-ci manifestant aussi la coloration violette. Si l'iodure était pur la solu-

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 466.

tion resterait incolore, puis toute la masse des granules gonflés ne prendrait pas immédiatement une coloration violette.

11° La propriété remarquable du bromure et de l'iodure de potassium offre un moyen de plus pour caractériser les granules amylacés dans les tissus végétaux.

12° Ce gonflement des couches concentriques de la fécule, et leur dissolution par le bromure et l'iodure de potassium (réactions qui n'ont pas lieu avec la cellulose), montrent que l'amidon et la cellulose sont deux corps isomères, et qu'on ne doit pas admettre, avec M. Rageli, que les grains de fécule soient composés de cellulose et de granulose, ni, à plus forte raison, qu'il s'y trouve six principes immédiats distincts.

13° En présence d'un excès d'iode, les phénomènes de décoloration et de coloration alternatives de l'iodure d'amidon, par la chaleur et le refroidissement, tiennent à un écartement des particules amylacées, puis à une contraction qui fait apparaître le phénomène de teinture de ces particules groupées.

14° En ce qui touche à la thérapeutique, il est désirable que l'iodure de potassium soit administré à l'état de pureté.

15° L'analogie remarquable que le bromure de potassium présente avec l'iodure dans le phénomène du gonflement des granules amylacés, semble de nature à provoquer de nouvelles expériences physiologiques comparatives sur ce bromure qui, de même que l'iodure, diffère entièrement du chlorure.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la recherche du plomb dans les étamages et la poterie d'étain, par M. JEANNEL (1).

L'auteur indique le procédé suivant pour reconnaître la moindre trace de plomb dans les étamages.

Il suffit de traiter 5 décigrammes de rognures de métal par un excès d'acide azotique; on fait bouillir, on filtre et on ajoute à la liqueur filtrée un cristal d'iodure de potassium; pour peu que le liquide contienne seulement 1/10,000 de plomb, il se forme un précipité jaune très-apparent.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 479.

Essai des pyrites aurifères, par M. THOMPSON (1).

Voici le procédé dont on se sert en Australie pour reconnaître si une pyrite est aurifère.

On introduit dans une capsule de porcelaine une petite quantité de mercure; et à peu de distance du métal on pose une carte percée d'un trou que l'on couvre par un fragment de la pyrite à essayer ; on expose le système dans un endroit chaud pendant une demi-heure : si la pyrite contient de l'or, il se forme à sa surface des dessins blancs perceptibles à la loupe (le mercure vaporisé produit avec l'or un amalgame); la pyrite FeS^2 n'est pas attaquée.

Essai des objets dorés, par M. WEBER (2).

Pour distinguer les objets dorés de ceux qui n'offrent que l'apparence de ce métal, l'auteur se sert d'une dissolution de bichlorure de cuivre, laquelle produit une tache brune si l'objet n'est qu'un alliage, et est sans action sur l'objet si celui-ci est en or ou même seulement doré.

Dosage du sucre contenu dans les vins, par MM. POLLACCI et PASQUINI (3).

Pour doser le sucre contenu dans les vins blancs, il faut étendre d'eau les vins trop riches pour les amener à un titre d'environ 5 p. 0/0, puis opérer comme à l'ordinaire avec la liqueur cupro-potassique.

Pour les vins rouges, les auteurs précipitent la matière colorante par un excès d'acétate de plomb, puis l'excès de celui-ci par l'acide sulfhydrique, et enfin titrent à la manière habituelle.

Peut-être la décoloration par le noir animal lavé serait-elle plus facile ?

Sur l'emploi du chloroforme pour la recherche de la bile dans les urines, par M. CUNISSET (4).

Le procédé indiqué par l'auteur consiste à agiter 40 ou 50 centimètres cubes d'urine avec 5 ou 6 centimètres cubes de chloroforme,

(1) *Polytech. Journ.*, t. CLXVII, p. 154.
(2) *Zeitsch. der anal. Chemie*, t. III, p. 493.
(3) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1865, t. II, p. 349.
(4) *Journal de Pharmacie*, 4e sér., t. III, p. 50.

puis à laisser reposer. Le chloroforme qui se dépose est coloré en jaune s'il y a de la bile dans l'urine.

Ce procédé, analogue à celui qui sert à la recherche du brome, paraît être très-sensible.

Procédé pour reconnaître la présence du seigle ergoté dans la farine, par **M. JACOBY** (1).

On prend de la farine de seigle pure et on y ajoute 1/4, 1/2, 1, 2, 3, etc., pour 100 de seigle ergoté.

De chaque mélange on prend 10 grammes que l'on traite deux fois par l'alcool bouillant pour éliminer les matières grasses et résineuses. On passe à travers un linge ; le résidu bien exprimé est repris par l'alcool, qui doit alors être incolore.

C'est à ce moment qu'on ajoute de 10 à 20 gouttes d'acide sulfurique affaibli ; le liquide acide de la farine pure est incolore ou à peine jaunâtre, tandis que celui de la farine plus ou moins ergotée est coloré en rouge plus ou moins foncé. En admettant que cette coloration ne puisse être attribué qu'à la présence du seigle ergoté, ces divers liquides forment des colorations-types qui servent ensuite pour évaluer le degré d'impureté des farines à examiner.

Sur une falsification de l'opium, par **M. LAUDERER** (2).

L'auteur signale la falsification de l'opium avec de petits raisins finement écrasés et avec le salep. Cet opium falsifié se fabrique surtout en Asie-Mineure. On peut reconnaître le salep par la teinture d'iode, et le sucre par la liqueur cupro-potassique ; les pelures de raisin peuvent aussi être recherchées et caractérisées au moyen du microscope.

Application de la dialyse à la détermination des corps cristallisés contenus dans les plantes, par **M. ATTFIELD** (3).

L'auteur a extrait par la dialyse :

Des tiges de pommes de terre,	de l'azotate de potasse.
De la belladone,	de l'azotate de potasse mêlé d'un acide organique combiné à la magnésie.

(1) *Zeitsch. der anal. Chemie*, t. III, p. 509.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1865, t. II, p. 234.

(3) *Journal de Pharmacie*, 4e sér., t. III, p. 51.

De la laitue, de l'azotate de potasse et du sucre.
Du chou, du sulfate de chaux.
Du stramonium, de l'azotate de potasse en grande quantité.

Si de telles expériences étaient faites sur un grand nombre de plantes et dans des conditions très-variées, on pourrait en tirer des conséquences fort importantes au point de vue de la physiologie végétale et des applications à l'agriculture.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un moyen nouveau, rapide et pratique pour préparer le gaz méthyle ou méthylure de méthyle, par M. P. SCHÜTZENBERGER (1).

M. Brodie a obtenu le peroxyde d'acétyle en faisant réagir du bioxyde de baryum précipité et pur sur l'anhydride acétique refroidi. En employant en excès du bioxyde et en chauffant le mélange, il se dégage avec régularité une grande quantité de gaz. Ce gaz est un mélange de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'un hydrogène carboné qui offre la composition et tous les caractères du méthylure de méthyle $2(\text{C}H^3)$, ou de l'hydrure d'éthyle. On a :

$$2\left[\begin{matrix}\text{C}^2H^3\text{O}\\ \text{C}^2H^3\text{O}\end{matrix}\Big\}\text{O}\right] + 2Ba\text{O}^2 = \text{C}^2\text{O}^4 + \text{C}^2H^6 + 2\left[\begin{matrix}\text{C}^2H^3\text{O}\\ Ba\end{matrix}\Big\}\text{O}\right]$$

Sur la préparation du radical de l'acide benzoïque, par M. G. BRIEGEL (2).

On peut isoler le benzoyle en faisant réagir le sodium sur le chlorure de benzoyle. A cet effet, on mêle le chlorure avec de l'éther anhydre et on ajoute de l'amalgame de sodium. La réaction commence avec un faible dégagement de chaleur; pour l'achever, il est nécessaire de chauffer au bain-marie. Au bout de vingt-quatre heures, on filtre la solution éthérée, on l'agite avec de l'eau pour décomposer un reste de chlorure de benzoyle, et on l'abandonne à elle-même dans un vase bouché, après avoir séparé la plus grande partie de l'éther. Elle dépose bientôt de petits cristaux dont la quantité augmente au bout

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 487.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 171. [Nouv. sér., t. LIX.]

de quelques jours. On les recueille sur un filtre, on les lave à l'éther froid et on les fait cristalliser dans l'éther bouillant. Ces cristaux possèdent la composition du benzoyle

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ C^{14}H^{5}O^{2} \end{matrix}\right\}.$$

Ils constituent de petits prismes incolores, brillants, fusibles à 146°. Ils peuvent être sublimés sans altération. Ils sont peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Par ces propriétés, le nouveau corps se distingue du benzyle de Laurent, dont le point de fusion est situé entre 90 et 92° et qui est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce dernier corps se dissout dans la potasse alcoolique, et les acides séparent de cette solution de l'acide benzylique.

Le benzoyle, au contraire, paraît se dédoubler, par l'action de la potasse alcoolique, en acide benzoïque et en alcool benzylique.

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ C^{14}H^{5}O^{2} \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ K \end{matrix}\right\}O^{2} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ H \end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ H \end{matrix}\right\}\right)} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ K \end{matrix}\right\}O^{2} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{\left.\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ H \end{matrix}\right\}O^{2}}.$$

Action de l'amalgame de sodium sur la nitrobenzine, par M. A. WERIGO (1).

Lorsqu'on traite la nitrobenzine, en solution alcoolique additionnée d'acide acétique, par l'amalgame de sodium, le corps nitrogéné est réduit, d'après la réaction découverte par M. Strecker, et le produit principal de cette réduction est l'azobenzide

$$C^{12}H^{10}Az^{2}.$$

Il se forme en outre par une addition d'hydrogène une certaine quantité de benzidine

$$C^{12}H^{12}Az^{2}.$$

L'auteur a constaté que l'azobenzide est capable de fixer directement du brome pour former de la *bibromobenzidine*

$$\underset{\text{Azobenzide.}}{C^{12}H^{10}Az^{2}} + Br^{2} = \underset{\text{Bibromobenzidine.}}{C^{12}H^{10}Br^{2}Az^{2}}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 176. [Nouv. sér., t. CLXXVI.] Août 1865.

Ce dernier corps est peu soluble dans l'alcool et se dépose sous forme d'aiguilles d'un jaune d'or, fusibles vers 205° et pouvant se sublimer en aiguilles jaunâtres irisées. Ce corps bromé est peu soluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud avec une couleur rouge. L'acide azotique fumant le convertit en un produit nitré

$$C^{12}H^9(Az\Theta^2)Br^2Az^2.$$

qui cristallise en aiguilles d'un jaune d'or.

Sur un produit de réduction de l'acide nitrosalicylique, par M. G. BRIEGEL (1).

On sait qu'en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'acide nitrobenzoïque, M. Strecker (2) a obtenu deux nouveaux corps, l'acide azobenzoïque et l'acide hydrazobenzoïque, qui offrent des relations de composition intéressantes avec l'acide nitrogéné dont ils dérivent : le premier prenant naissance par suite de l'élimination pure et simple des 4 équivalents d'oxygène (2 atomes) du groupe AzO^4, le second par l'addition de 1 équivalent d'hydrogène à l'acide ainsi désoxygéné :

$C^{14}H^5(AzO^4)O^4$ acide nitrobenzoïque,
$C^{14}H^5AzO^4$ acide azobenzoïque,
$C^{14}H^6AzO^4$ acide hydrazobenzoïque.

Les formules des deux derniers acides doivent être doublées (3).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 168. [Nouv. sér., t. LIX.] Août 1865.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 383.

(3) Voici comment on peut concevoir la formation de ces acides au point de vue de la théorie de la saturation ou de l'atomicité des éléments. Dans

$$Az\Theta^2$$

substitué à H et manifestant par conséquent une atomicité, Az est pentatomique. En éliminant

$$\Theta^2,$$

on lui enlève quatre affinités (unités d'affinité). Dans le composé

$$\mathrm{C}^7H^5Az\Theta^2,$$

l'azote, se trouvant donc dans un état de saturation incomplet, tend à se saturer en se portant sur l'azote d'un autre groupe

$$\mathrm{C}^7H^5Az\Theta^2,$$

qui se trouve dans le même état, et l'on peut admettre que les deux atomes d'azote par lesquels les deux molécules sont unies échangent deux affinités, l'azote pouvant se contenter de trois affinités, comme il le fait dans l'ammoniaque. Par une de ses affinités il est lié au carbone du groupe

$$\mathrm{C}^7H^5\Theta^2;$$

M. Briegel, ayant réduit l'acide nitrosalicyleux isomérique avec l'acide nitrobenzoïque par l'amalgame de sodium, a obtenu un acide hydrazosalicyleux formé en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Acide nitrosalicyleux.}}{C^{14}H^5(AzO^4)O^4} + Na^4 + H = \underset{\text{Acide hydrazosalicyleux.}}{C^{14}H^6AzO^4} + 4NaO.$$

Pour préparer l'acide nitrosalicyleux, il prescrit d'introduire une petite quantité d'acide salicyleux (hydrure de salicyle) dans un grand ballon, d'ajouter de l'acide azotique concentré, en ayant soin de refroidir aussitôt. Souvent la formation de l'acide nitrogéné s'accomplit à froid. S'il n'en était pas ainsi, il serait nécessaire de chauffer pendant quelques instants au bain-marie et de plonger immédiatement le ballon dans l'eau froide. L'acide nitrosalicyleux ainsi obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool. Pour le réduire, on ajoute de l'amalgame de sodium à la solution alcoolique. Elle s'échauffe sans dégager de l'hydrogène. Lorsque, la réaction étant terminée, on ajoute de l'acide acétique au liquide, en ayant soin de porter à l'ébullition et d'ajouter une petite quantité d'alcool, il se forme un précipité blanc qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave. Ce corps est l'acide hydra-

par les deux autres, à l'azote de l'autre groupe

$$\text{Ɵ}^7H^5\text{Θ}^2,$$

comme le montre la formule

$$\left.\begin{array}{l}\overset{'''}{Az} - \text{Ɵ}^7H^5\text{Θ}^2\\ \| \\ Az - \text{Ɵ}^7H^5\text{Θ}^2\end{array}\right\}\text{acide azobenzoïque.}$$

Les deux traits d'union verticaux qui unissent les Az dans cette formule indiquent l'échange de quatre affinités. Chacun des traits d'union horizontaux indique l'échange de deux affinités. Mais on conçoit aussi que, dans ces conditions, l'azote puisse fixer 1 atome d'hydrogène dans chacun des deux groupes sans cesser de les joindre :

$$\left.\begin{array}{l}H - \overset{'''}{Az} - \text{Ɵ}^7H^5\text{Θ}^2\\ \quad\;\; | \\ H - Az - \text{Ɵ}^7H^5\text{Θ}^2\end{array}\right\}\text{acide hydrazobenzoïque.}$$

S'il en fixait 2 atomes, il est clair qu'il perdrait par cela même la propriété de souder les deux groupes, le produit ainsi formé n'étant autre que l'acide amidobenzoïque (benzamique)

$$H^2 = \overset{'''}{Az} - \text{Ɵ}^7H^5\text{Θ}^2.$$

Le même point de vue s'applique naturellement aux corps décrits par M. Bilfinger (voir le Mémoire suivant), et de plus à l'azobenzide, la benzidine et l'aniline. (A. W.)

zosalicyleux. Il constitue une poudre d'un rouge brun, amorphe, qui ne perd rien de son poids lorsqu'on la chauffe à 100°. Il est presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissout dans l'ammoniaque en formant une liqueur d'un rouge brun, que l'azotate d'argent précipite en brun lorsqu'on chauffe ; il y a en même temps réduction d'argent.

Sur les acides azodracylique et hydrazodracylique, par M. E. A. O. BILFINGER (1).

Lorsqu'on traite le toluène par l'acide azotique concentré, il se forme, indépendamment du nitrotoluène, un acide isomérique avec l'acide nitrobenzoïque, et que MM. Beilstein et Wilbrand ont nommé nitrodracylique. Cet acide est obtenu comme produit accessoire dans les fabriques d'aniline, où l'on traite par l'acide azotique la benzine renfermant du toluène.

Lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium une solution concentrée de nitrodracylate de sodium, celui-ci est réduit, et il se forme de l'azodracylate.

La solution colorée en jaune d'or donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité volumineux d'une couleur de chair, qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on sèche. C'est l'acide azodracylique amorphe, inaltérable de 100 à 130°, fusible à une température plus élevée, peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, soluble dans l'ammoniaque et dans les alcalis caustiques et carbonatés. Sa composition est exprimée par la formule :

$$C^{14}H^5AzO^4.$$

Il est par conséquent isomérique avec l'acide azobenzoïque de M. Strecker ; seulement ce dernier acide retient de l'eau à 100°, tandis que l'acide azodracylique est anhydre.

Lorsqu'on ajoute à une solution bouillante d'azodracylate de soude de la soude caustique, et puis, par petites portions, du sulfate ferreux jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée, qu'on filtre et qu'on décompose la liqueur par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité blanc jaunâtre, volumineux, d'acide hydrazodracylique. A l'état sec, ce corps constitue une poudre couleur de chair, presque insoluble dans l'eau, mais qui se dissout dans l'alcool à l'état humide. Cette solution

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 152. [Nouv. sér., t. LIX.] Août 1865.

alcoolique fournit des lamelles cristallines. La composition de l'acide hydrazodracylique est exprimée par la formule :

$$C^{14}H^{6}AzO^{4},$$

qui doit être doublée ainsi que la précédente. Les relations de composition qui existent entre les acides nitrodracylique, azodracylique et hydrazodracylique sont donc exactement les mêmes que pour leurs isomères, les acides nitrobenzoïque, azobenzoïque, hydrazobenzoïque.

Sur un acide isomérique avec l'acide coumarique, par M. HLASIWETZ (1).

L'auteur a montré récemment que l'aloès donne, lorsqu'on le décompose par la potasse, de l'acide paroxybenzoïque et de l'orcine.

L'acide paroxybenzoïque est lui-même un produit de la décomposition d'un acide isomérique avec l'acide coumarique, et qu'on peut nommer paracoumarique. On l'obtient facilement en dissolvant l'aloès dans deux fois son poids d'eau chaude, et en ajoutant de l'acide sulfurique étendu, dans la proportion de 20 grammes d'acide pour 500 grammes d'aloès. On fait bouillir la liqueur pendant une heure dans une capsule de porcelaine. Par le refroidissement, il se sépare alors une quantité considérable d'une résine poisseuse. La liqueur, décantée et passée à travers un filtre mouillé, est agitée deux fois avec de l'éther, celui-ci est distillé et le résidu est abandonné à la cristallisation. Les cristaux déposés et encore souillés de résine sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool faible. Finalement ils sont dissous dans l'eau bouillante.

Le rendement est un peu plus considérable lorsqu'on commence par débarrasser la solution d'aloès chaude de la plus grande partie de la résine par le sous-acétate de plomb, et qu'on ajoute ensuite de l'acide sulfurique. On achève la préparation comme il vient d'être dit. $2^{k},5$ ont donné 24 grammes de produit brut.

L'acide ainsi obtenu ne paraît pas préexister dans l'aloès. Il ne se produit qu'à la suite de l'ébullition avec l'acide sulfurique, peut-être par la décomposition d'une glucoside.

L'acide paracoumarique cristallise en petites aiguilles brillantes et friables. Les premiers cristaux sont ordinairement courbes et enchevêtrés les uns dans les autres. L'eau froide en dissout fort peu, l'eau

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 31 [Nouv. sér., t. LX.] Octobre 1865.

bouillante en prend une plus grande quantité. L'alcool et l'éther le dissolvent abondamment.

Il possède une réaction fortement acide, mais il est presque sans saveur. Il fond entre 179 et 180°. La solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une coloration d'un brun foncé. Elle ne réduit ni l'azotate d'argent ni la solution cupro-potassique, et ne donne pas de précipités avec les sels métalliques.

La composition de l'acide paracoumarique est exprimée par la formule

$$C^9H^8O^3.$$

Il donne de l'acide picrique lorsqu'on le fait bouillir avec l'acide azotique fumant. Fondu avec trois fois son poids de potasse caustique, l'acide paracoumarique s'oxyde et se convertit en acide paroxybenzoïque :

$$C^7H^6O^3$$

Il est donc à cet acide ce que l'acide coumarique est à l'acide benzoïque.

Sur quelques picrates et sur l'action des métaux sur ces sels, par M. D. MÜLLER (1).

Le picrate de manganèse, $C^{12}H^2(AzO^4)^3MnO^2 + 5HO$, forme des tables rhomboïdales, d'un jaune clair, et non de couleur brune, avec 8HO, comme l'a indiqué M. Marchand. Il s'obtient par l'action de l'acide picrique sur le carbonate de manganèse.

Le picrate de cuivre cristallise avec 10HO en prismes quadrangulaires verts et brillants, tels que les a décrits M. Marchand.

Le picrate de cadmium, $C^{12}H^2(AzO^4)^3CdO^2 + 7HO$, cristallise difficilement en tables rhomboïdales.

Le picrate de fer, $C^{12}H^2(AzO^4)^3FeO^2 + 5HO$, obtenu par l'action de l'acide picrique sur le carbonate ferreux, forme des cristaux décomposables à 100°; on l'obtient aussi par la double décomposition du picrate de baryte et du sulfate ferreux ou par l'action du fer sur l'acide picrique. Le métal se dissout dans l'acide, sans dégagement d'hydrogène; le zinc, le cuivre se comportent de même vis-à-vis de l'acide picrique; l'or, le platine, l'argent ne sont pas dissous par cet acide.

L'acide picrique donne, avec l'hydrate d'alumine récemment précipité, des aiguilles quadrangulaires, décomposables en partie par l'eau

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIV, p. 103.

et qui ont pour composition $Al^2O^3,2(C^{12}H^2(AzO^4)^3O) + 16HO$; avec l'hydrate ferrique, l'acide picrique donne des aiguilles cristallines d'une composition analogue et décomposables aussi par l'eau.

Le picrate de soude s'unit à d'autres picrates, pour donner les sels doubles suivants en cristaux mamelonnés :

$$2C^{12}H^2(AzO^4)^3MgO^2 + 3C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 + 18HO$$
$$C^{12}H^2(AzO^4)^3MnO^2 + C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 + 6HO$$
$$C^{12}H^2(AzO^4)^3FeO^2 + 3C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 + 12HO$$
$$C^{12}H^2(AzO^4)^3CoO^2 + 3C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 + 12HO$$
$$C^{12}H^2(AzO^4)^3NiO^2 + 3C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 + 12HO$$
$$C^{12}H^2(AzO^4)^3ZnO^2 + 3C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 + 12HO.$$
$$C^{12}H^2(AzO^4)^3CdO^2 + 3C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 + 12HO$$

Les picrates de potasse et d'ammoniaque ne donnent pas les mêmes sels doubles. L'analyse de ces sels a été faite en précipitant l'acide picrique par l'acide chlorhydrique, le recueillant sur un filtre, le lavant et le séchant à 78°; la base a été dosée, dans la liqueur filtrée, par les méthodes ordinaires.

Sur le cumol du goudron de houille, par MM. BEILSTEIN et KOEGLER (1).

Le cumol, C^9H^{12} (2), bouillant à 166°, que l'on retire du goudron de houille, renferme des hydrocarbures étrangers dont on le débarrasse en le combinant à l'acide sulfurique et soumettant l'acide cumol-sulfurique à la distillation. Des sels de cet acide, le mieux caractérisé est celui de baryte $C^9H^{11}BaSO^3 + 1/2\ H^2O$, qui ne perd son eau qu'à 150°.

Le cumol donne une combinaison bromée *bien cristallisée* $C^9H^{11}Br$; cette propriété permet de distinguer facilement le cumol de ses isomères.

Oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, le cumol ne fournit ni acide benzoïque ni acide téréphtalique.

Le cumol paraît être le dernier terme des homologues de la benzine contenus dans le goudron, les produits supérieurs consistant uniquement en naphtaline.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 277.

(2) $C = 12$; $O = 16$; $S = 32$; $H = 1$.

Nouveau mode de formation des acides toluique et téréphtalique, par MM. BEILSTEIN et YSSEL DE SCHEPPER (1).

Le toluène donne, sous l'influence de l'acide chromique, de l'acide benzoïque, tandis que l'acide azotique étendu le transforme, d'après M. Fittig, en un isomère de l'acide salicylique. Le xylène donnant de l'acide téréphtalique sous l'influence de l'acide chromique, il était intéressant de voir quelle transformation il éprouverait sous l'influence de l'acide azotique étendu. Dans ce cas, il se forme de l'acide toluique; on pouvait donc supposer que l'acide téréphtalique, lorsqu'il prend naissance, résulte de l'oxydation de l'acide toluique. On peut, en effet, produire cette oxydation directement en oxydant l'acide toluique par l'acide chromique.

$$\underset{\text{Ac. toluique.}}{C^8H^8O^2} + O^3 = \underset{\text{Ac. téréphtalique.}}{C^8H^6O^4} + H^2O$$

L'acide téréphtalique produit par l'oxydation du xylène renferme toujours de l'acide toluique qu'il est très-difficile de lui enlever.

On sait que MM. Mœller et Strecker, en oxydant l'acide *alpha-toluique*, ont obtenu de l'acide benzoïque et de l'essence d'amandes amères; il y a donc une différence profonde entre cet acide et l'acide toluique proprement dit, qui fournit de l'acide téréphtalique.

Sur la santonine, par M. O. SCHMIDT (2).

D'après M. Kossmann, la santonine est un glucoside; l'auteur n'a pas confirmé ce fait; après une longue ébullition avec l'acide sulfurique étendu, il n'a pas pu constater de production de glucose. Si l'on ne renouvelle pas l'eau à mesure qu'elle s'évapore, l'acide, en se concentrant, brunit la santonine et donne naissance à un produit résineux qui, traité par l'eau, puis cristallisé dans l'alcool, donne de nouveau de la santonine; l'auteur pense que ce corps résineux est de la santonine privée d'eau par l'acide sulfurique.

D'après l'auteur, la chlorosantonine se décompose à 190° sans fondre préalablement.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 212.

(2) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXIII, p. 26. — *Zeitschrift für Chemie* nouv. sér., t. I, p. 319.

Sur la salicine, par M. O. SCHMIDT (1).

M. Phipson a annoncé que la salicine, en solution alcoolique, pouvait se combiner avec quelques acides, par exemple avec l'acide benzoïque. L'auteur a vainement essayé de produire de la populine par ce moyen. La salicine, chauffée avec de l'acide benzoïque et de l'eau, dans des tubes scellés, donne un corps jaune résinoïde (salirétine ?) et une solution colorant le chlorure ferrique en bleu (saligénine ?).

Sur l'acide succinamique, par M. R. TEUCHERT (2).

L'auteur a cherché à obtenir l'acide succinamique par le procédé que M. Heintz (3) a proposé pour la préparation de l'acide diglycolamique. L'acide succinamique qui peut se produire ainsi ne résiste pas à la température de l'ébullition, et on n'a, en fin de compte, que du succinate de baryte, de l'ammoniaque et de la succinimide.

Il faut opérer de la manière suivante pour obtenir un résultat favorable : des quantités équivalentes de succinimide et d'hydrate de baryte en dissolutions tièdes, mélangées sans qu'on élève la température et mises à évaporer dans le vide avec de l'acide sulfurique, fournissent une masse cristalline. On la dissout dans l'eau ; on ajoute de l'alcool qui, au bout de quelque temps, sépare de petites aiguilles soyeuses, groupées concentriquement, de succinamate de baryte. Ce sel est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. Une température de 100 à 130° ne le décompose pas ; à une température plus élevée, il fond en se boursoufflant, brûle et laisse du carbonate de baryte. Soumis à la distillation sèche, il fournit du carbonate d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse de succinamate de baryte, il se forme du succinate de baryte et il se dégage de l'ammoniaque ; la potasse la décompose déjà à froid. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$2\left[\left.\begin{matrix}Az(\text{Є}^4H^4\Theta^2,H^2)\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta\right] + 2H^2\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}^4H^4\Theta^2\\ Ba^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

$$+ \left.\begin{matrix}\text{Є}^4H^4\Theta^2\\ AzH^4H\end{matrix}\right\}\Theta^2 + AzH^3.$$

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXIII, p. 26. — *Zeitschrift für Chemie*, t. I, p. 320.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 136 [Nouv. sér., t. LVIII.] Mai 1865.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 140.

Pour préparer l'*acide succinamique*, on décompose le succinamate de baryte par une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour la précipitation complète de la baryte; si l'on dépassait cette proportion, on transformerait l'acide succinamique en succinate d'ammoniaque; on obtient une masse qu'on fait évaporer dans le vide et qu'on reprend ensuite par l'alcool aqueux; il se forme ainsi des prismes rectangulaires assez volumineux. Ces cristaux renferment des traces de baryte dont la présence ne peut être entièrement évitée. Ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther, mais solubles dans l'alcool aqueux. Traités par un alcali, ils dégagent déjà à froid de l'ammoniaque. Chauffés vers 100 ou 110° cent., ils ne s'altèrent pas; vers 300° ils fondent et se décomposent en succinimide et en eau. Lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau, il se forme du succinate d'ammoniaque. Les succinamates sont cristallisés; les uns sont anhydres, les autres hydratés; ils sont plus ou moins solubles dans l'eau. Leurs dissolutions se décomposent toutes à 100° cent., tandis que secs ils ne s'altèrent pas à cette température. Les dissolutions traitées par la potasse fournissent déjà à froid un dégagement d'ammoniaque, tandis que les sels secs, broyés avec de la chaux sodée, ne se décomposent pas.

Le succinamate d'argent se produit par double décomposition avec le succinamate de baryte et l'azotate d'argent. On l'obtient sous forme de cristaux brillants, qui sont des prismes rhombiques et que la lumière noircit rapidement. Ce sel est peu soluble dans l'eau; mis en contact avec l'eau bouillante, il se recouvre d'une couche noire et devient insoluble. Il est insoluble dans l'alcool et très-soluble dans l'ammoniaque. Il peut être chauffé jusqu'à 180° sans se décomposer; à 200° il brunit, puis noircit et brûle enfin, en dégageant des vapeurs et en laissent un résidu d'argent sans charbon (1).

(1) Ces propriétés diffèrent de celles que Laurent et Gerhardt (*Compte rendu des travaux de chimie*, t. I, p. 108) attribuent au sel qu'ils ont décrit sous le nom de succinamate d'argent. Selon eux ce sel est assez soluble dans l'eau; calciné, il laisse un résidu d'argent imprégné de charbon. Décomposé par l'acide chlorhydrique, il se forme de la succinamide; selon l'auteur, au contraire, le succinamate d'argent doit fournir du succinate acide d'ammoniaque dans ce cas. Laurent et Gerhardt préparent leur sel en faisant bouillir pendant quelque temps la succinamide avec de l'eau contenant quelques gouttes d'ammoniaque; par le refroidissement, il se dépose de petits cristaux brillants. M. Teuchert, en opérant de cette manière, a obtenu un composé auquel il assigne la formule

$$2\left(Az\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^2\\Ag\end{matrix}\right.\right)+H^2O$$

et qui serait un hydrate de succinimide argentique. Il pense aussi que la combi-

Le succinamate de cuivre est une poudre cristalline d'un vert foncé, formée de lames rhombiques.

Succinamate de plomb. — M. Fehling (1) a déjà remarqué qu'une dissolution de succinamide dissout de l'oxyde de plomb en assez grande quantité sans qu'il se dégage d'ammoniaque, et il admet qu'un composé renfermant trois équivalents de succinamide, quatre équivalents d'oxyde de plomb et trois équivalents d'eau se forme dans ces circonstances. L'acide carbonique enlève une partie de l'oxyde de plomb à ce composé et il reste un sel qui ne renferme plus que deux équivalents d'oxyde de plomb.

L'auteur prépare le succinamate de plomb en faisant chauffer pendant quelque temps une dissolution de succinimide avec de l'oxyde de plomb en excès, en filtrant et en évaporant dans le vide. Il fait passer dans la dissolution un courant d'acide carbonique, qui précipite du carbonate de plomb, il filtre et ajoute au liquide de l'alcool; il se dépose des cristaux qui, purifiés, sont du succinamate de plomb.

$$Az \left\{ \begin{matrix} \left. \begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ Pb \end{matrix} \right\} O. \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

Le succinamate de plomb est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il ne se décompose pas à l'ébullition. Sa dissolution n'est pas précipitée par l'acide carbonique.

Le succinamate de zinc se présente sous forme de petits prismes minces, brillants et groupés en étoiles. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le succinamate de cadmium est une masse cristalline rayonnée, formée de prismes rhombiques. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Ce composé contient pour deux molécules de sel une molécule d'eau.

Le succinamate de manganèse forme des prismes à six pans; il est déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux. Sa composition est :

$$2 \left(Az \left\{ \begin{matrix} \left. \begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ Mn \end{matrix} \right\} O \\ H^2 \end{matrix} \right. \right) + 5H^2O.$$

naison de Laurent et Gerhardt, ayant la même composition que le succinamate et ne jouissant pas des propriétés du succinamate d'argent décrit par lui-même, est un deuxième hydrate de succinimide argentique

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ Ag \end{matrix} \right. + H^2O.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIX, p. 196.

Le succinamate de magnésie constitue des prismes rhombiques diversement modifiés. Sa formule est :

$$Az\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ Mg \end{matrix}\right\} O \\ H^2 \end{matrix}\right. + 3H^2O.$$

Le succinamate de potasse est déliquescent et ne cristallise pas.

Action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, l'amidon, les sucres, la mannite et ses congénères, les glucosides et certaines matières colorantes végétales, par **M. P. SCHUTZENBERGER** (1).

Les expériences de M. Berthelot ont montré que la formation des éthers acétiques des sucres et de la cellulose était très-lente et fort difficile. Cette action se réalise en quelques instants et à une température peu élevée si l'on emploie l'acide acétique anhydre.

La substance commence à s'attaquer vers 140°. Le phénomène, une fois commencé, se continue seul. Les seuls produits engendrés sont de l'acide acétique hydraté et un dérivé acétique soluble ou insoluble dans l'eau, suivant la nature de la substance employée.

Dans le dernier cas, il suffit de verser dans l'eau le sirop épais que l'on obtient et de le laver à l'eau. Dans le premier cas, on étend d'eau, on décolore au besoin par du noir animal et on évapore à sec dans le vide sur de la chaux.

L'amidon a donné deux composés acétiques incolores et solides ; l'un insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique ; l'autre soluble dans l'eau et dans l'alcool. Tous deux se saponifient facilement par la potasse et donnent de la dextrine et un acétate.

La cellulose n'est attaquée qu'à 160° par l'acide acétique anhydre. Il se produit un épais sirop.

La cellulose acétique est blanche, solide, amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'acide acétique hydraté. Elle se saponifie aisément et la cellulose est régénérée.

Le sucre de cannes, la glucose, la lactose, la mannite, la dulcite donnent dans ces conditions des dérivés solubles dans l'eau, solides ou visqueux, très-amers.

Ils diffèrent probablement des composés liquides formés par M. Berthelot par une proportion moindre d'acide combiné.

L'acide acétique anhydre réagit dans le même sens sur les gluco-

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 485.

sides tels que le tannin, la salicine, l'amygdaline, etc., et sur beaucoup de matières colorantes végétales (brésiline, hématine, chrysorhamine, etc.).

Chauffés avec de l'ammoniaque caustique ils fournissent facilement des produits azotés précipitables par le tannin, et qui se rapprochent de ceux que l'on obtient en soumettant les substances hydrocarbonées à l'action de l'ammoniaque vers 140°.

Action des aldéhydes sur la rosaniline, par M. Hugo SCHIFF (1).

M. Lauth admet que les aldéhydes agissent sur le rouge d'aniline comme des agents réducteurs. D'après M. Schiff, il n'en est rien; les aldéhydes se comportent avec la rosaniline comme les autres amines; il y a élimination d'eau, et l'hydrogène typique est remplacé par les résidus diatomiques des aldéhydes.

L'aldéhyde œnanthique agit à la température ordinaire sur l'acétate de rosalinine cristallisé; si l'on triture le mélange dans une capsule tant qu'il se produit une absorption, on finit par obtenir une masse cristalline cuivrée qui fournit avec l'alcool une solution bleue magnifique. Les alcalis caustiques précipitent des flocons cristallins rouges, qui donnent avec les acides des sels cristallisés, insolubles dans l'eau, doués d'un aspect cuivré, lesquels renferment la base hexatomique *triœnanthylidène-dirosaniline*

$$Az^6\left\{\begin{matrix}2\,C^{20}H^{16}\\2(C^7H^{14})''\end{matrix}\right. = C^{54}H^{60}Az^6.$$

Cette base s'unit aux acides faibles, à l'acide carbonique lui-même. Elle fournit plusieurs chloroplatinates.

Ces sels et la base se décomposent avec facilité déjà au-dessous de 100°, surtout en présence d'un excès d'œnanthol. On obtient une masse résineuse jaune qui contient de l'acide libre.

Le produit se rapproche des composés que l'auteur a obtenus par l'action des aldéhydes benzoïque et œnanthique sur l'aniline, la toluidine et la toluylène-diamine. En effet, la majeure partie de la masse consiste en une diamide résineuse, l'*œnanthylidène ditoluène-diamide*

$$Az^2\left\{\begin{matrix}C^7H^6\\C^7H^6\\C^7H^{14}\end{matrix}\right. = C^{21}H^{26}Az^2.$$

Cette amide possède à peine les propriétés basiques, mais elle fournit un chloroplatinate jaune.

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 45 (1865).

L'action de l'aldéhyde benzoïque sur la rosaniline, lente vers 100° fournit d'abord une masse violette qui, d'après les analyses du chloroplatinate, paraît renfermer la combinaison intermédiaire, *rosaniline toluidénique*.

$$Az^3 \left\{ \begin{array}{l} C^{20}H^{16} \\ C^7H^6 \\ H \end{array} \right. = C^{27}H^{23}Az^3.$$

La substitution se complète difficilement à 120°, et donne un produit cristallin de couleur cuivrée qui possède à peu près les propriétés du composé œnanthique.

L'aldéhyde acétique se comporte d'une façon analogue.

Sur l'action du chlorure d'iode sur quelques composés organiques, par M. J. STENHOUSE (1).

On prépare le chlorure d'iode en faisant passer du chlore dans de l'iode humide en excès; on agite le produit de la réaction avec beaucoup d'eau; on laisse reposer pour que l'iode non combiné se dépose. L'auteur a fait usage, dans ses expériences d'une dissolution limpide de chlorure d'iode colorée en jaune brun obtenue de cette manière.

En faisant agir une dissolution semblable sur de l'orcine en excès, il se précipite une matière d'un brun jaune, qu'on lave et qu'on dessèche; on fait dissoudre dans le sulfure de carbone bouillant, on filtre, on chasse une partie du sulfure de carbone par distillation. Pendant le refroidissement, il se forme des cristaux qu'on lave avec un peu de sulfure de carbone froid, on exprime entre des doubles de papier et on fait cristalliser deux fois dans l'alcool bouillant. Les cristaux qui se forment sont de larges tables, fragiles, transparentes, un peu colorées en brun et ressemblant au chlorure de baryum. Ce composé, qui est de la *triiodorcine* $C^{14}H^5I^3O^4$, est soluble dans le sulfure de carbone, très-soluble dans l'éther, moins soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau; chauffé à 100° centigr. il brunit. Les alcalis le dissolvent et le décomposent, en produisant des liqueurs d'un brun foncé. L'acide azotique concentré le détruit lentement à froid, rapidement à chaud avec dégagement de vapeurs nitreuses et d'iode. L'acide sulfurique n'agit pas à froid, mais, à chaud, il le charbonne et détermine un dégagement de vapeurs d'iode.

Lorsqu'on ajoute à une dissolution étendue d'azotate d'aniline

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. II, p. 327 et 365, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 211. [Nouv. sér., t. LVIII.] Mai 1865.

purifiée une petite quantité de dissolution de chlorure d'iode de concentration moyenne, il se forme un dépôt d'un bleu verdâtre, devenant plus foncé, qui renferme de la matière amorphe et un mélange de deux espèces de cristaux; on sépare ce précipité par filtration et on traite de nouveau la liqueur filtréé par du chlorure d'iode. Il se forme encore une nouvelle quantité de dépôt moins foncé et plus cristallisé que la première fois. En faisant de cette manière trois ou quatre précipitations fractionnées on obtient un mélange de lames et d'aiguilles cristallisées (1).

On rejette les produits des premières et dernières précipitations et on recueille le reste, qui est desséché à une température modérée et traité par du sulfure de carbone bouillant, qui dissout les aiguilles seulement, en laissant les lames cristallines indissoutes. On chasse le sulfure de carbone par distillation et on a par le refroidissement une masse cristalline qu'on lave avec un peu de sulfure de carbone froid. On redissout dans le sulfure de carbone bouillant, on filtre, on chasse le sulfure de carbone et on obtient des cristaux blancs qu'on fait bouillir avec un peu d'alcool et qu'on fait cristalliser ensuite dans l'alcool bouillant. Ces cristaux sont des aiguilles brillantes atteignant plusieurs pouces de longueur et ressemblant à de l'acide phtalique sublimé. Ce composé, insoluble dans l'eau froide ou bouillante, forme avec l'acide chlorhydrique dilué une dissolution que l'ammoniaque précipite. Il est peu soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool. L'acide azotique concentré le décompose à froid; à chaud il le dissout en dégageant de la vapeur d'iode. L'acide sulfurique concentré n'agit pas à froid; une légère élévation de température détermine la dissolution, et l'addition de l'eau précipite le composé non altéré. Chauffée jusque vers la température d'ébullition de l'acide sulfurique, la dissolution se colore en pourpre et il se dégage des vapeurs d'iode. L'ammoniaque et les alcalis concentrés n'ont d'action ni à froid, ni à l'ébullition. Ces cristaux renferment 15,66 de carbone, 1,07 d'hydrogène, 66,23 d'iode, 3,25 d'azote, et 13,82 d'oxygène.

(1) Les lames se produisent en petite quantité et ont une teinte pourpre. Lorsqu'on les dissout et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, elles se décomposent rapidement et on n'obtient que peu de cristaux moins colorés, plutôt gris que pourpres. Chauffés fortement, ces cristaux fondent et font explosion, et dégagent des vapeurs d'iode. L'auteur n'en a obtenu qu'une quantité insuffisante pour l'analyse.

La substance amorphe de couleur foncée qui se produit dans les premières précipitations se dissout en partie dans l'alcool froid et donne un liquide vert foncé, qui par la chaleur devient pourpre. Elle forme avec l'acide sulfurique concentré une dissolution pourpre que l'eau précipite.

L'auteur ne donne pas leur poids atomique, n'ayant pu faire entrer ce composé en combinaison avec d'autres corps.

L'oxalate d'aniline donne le même produit que l'azotate.

Une solution assez concentrée de salicine traitée par du chlorure d'iode se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline formée d'aiguilles blanches qui renferment de l'iode.

La phlorizine, dans les mêmes circonstances, ne donne qu'un produit amorphe.

Lorsqu'on fait dissoudre de l'acide picrique dans une dissolution concentrée de chlorure d'iode, la dissolution se colore en brun foncé; si on la soumet à la distillation, il se volatilise de l'iode et il passe une liqueur d'un jaune brun qui est de la chloropicrine. Le résidu contient du chloranile; on voit qu'il se forme des produits chlorés et que l'iode est éliminé.

Une solution aqueuse d'acide benzoïque, en excès mélangée avec une dissolution de chlorure d'iode, se colore peu à peu en brun et, au bout de 24 heures, il se dépose de l'iode cristallisé et des cristaux blancs formés d'un mélange d'acides benzoïques chlorés.

Le chlorure d'iode agit donc de deux manières sur les substances organiques : tantôt il sert à introduire de l'iode dans les composés, tantôt il agit comme s'il ne renfermait que du chlore, et l'iode est mis en liberté.

Recherches chimiques sur quelques principes extraits des lichens, par M. H. LAMPARTER (1).

Les chimistes qui ont essayé de déterminer le poids atomique de l'érythrine ont rencontré des difficultés; les formules des différents composés renfermant du plomb sont, en effet, aussi bien expliquées par $C^{56}H^{30}O^{28}$ que par $C^{40}H^{22}O^{20}$. L'érythrine fournit, par l'ébullition avec l'alcool, de l'éther orsellique et de la picroérythrine.

Les deux équations suivantes montrent que la quantité d'éther orsellique est variable suivant la formule qu'on admet pour l'érythrine :

$$C^{40}H^{22}O^{20} + C^{4}H^{6}O^{2} = C^{20}H^{12}O^{8} + C^{24}H^{16}O^{14}$$

répondant à 46 p. $^0/_0$ de $C^{20}H^{12}O^{8}$.

$$C^{56}H^{30}O^{28} + 2(C^{4}H^{6}O^{2}) = 2(C^{20}H^{12}O^{8}) + C^{24}H^{16}O^{14}$$

répondant à 66 p. $^0/_0$ de $C^{20}H^{12}O^{8}$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 243. [Nouv. sér., t. LVIII.] Mai 1865.

Une expérience ayant pour but la détermination de la proportion d'éther orsellique formé ne saurait être concluante, car une réaction secondaire donne lieu à une production d'acide carbonique.

L'auteur a mieux réussi en faisant bouillir l'érythrine avec une dissolution concentrée de baryte; il se forme de l'orcine, de l'érythroglucine et du carbonate de baryte, et la quantité de ce dernier est facile à déterminer.

Les équations suivantes font voir de quelle manière se fait la décomposition :

$$C^{40}H^{22}O^{20} + 4(BaO,HO) = C^{8}H^{10}O^{8} + 2(C^{14}H^{8}O^{4}) + 4(BaO,CO^{2})$$

répondant à 93,3 p. % de BaO,CO^{2}.

$$C^{56}H^{30}O^{28} + 6(BaO,HO) = C^{8}H^{10}O^{8} + 3(C^{14}H^{8}O^{4}) + 6(BaO,CO^{2})$$

répondant à 100 p. % de BaO,CO^{2}.

En opérant avec soin, l'auteur a reconnu qu'il se formait 93,3 p. % de carbonate de baryte et, il exprime, par suite, la composition de l'érythrine par la formule $C^{40}H^{22}O^{20}$.

Bromure d'orcine. Le meilleur moyen pour obtenir l'orcine à l'état de pureté consiste à la soumettre à la distillation; elle distille entre 286 et 290 degrés centigrades. Le produit distillé, dissous dans peu d'eau bouillante, fournit par le refroidissement de belles aiguilles cristallines.

L'orcine anhydre fond à 86 degrés centigrades. Les cristaux d'orcine, $C^{14}H^{8}O^{4} + 2HO$, fondent à 58 degrés. Lorsqu'on ajoute une dissolution concentrée de sel marin ou de chlorure de calcium à une dissolution également concentrée d'orcine et qu'on chauffe, l'orcine se dépose en totalité pendant le refroidissement, sous la forme de belles aiguilles déliées.

Lorsqu'on ajoute du brôme à une dissolution aqueuse concentrée d'orcine, tant qu'il y a réaction, on obtient une masse cristalline d'un brun rouge assez fusible qui renferme de la tribromorcine et une résine qui semble être une orcine renfermant plus de brôme. Cette dernière ne se forme pas avec une dissolution aqueuse de brôme. La tribromorcine cristallisée dans l'alcool aqueux constitue des aiguilles fines et soyeuses, elle fond à 103 degrés centigrades.

En ajoutant peu à peu de l'eau brômée à une dissolution aqueuse d'orcine, tant qu'il ne se forme pas de précipité, on obtient, par l'évaporation, de la monobromorcine sous forme de cristaux durs, jaunes, appartenant au système rhombique. La monobromorcine est anhydre et est assez soluble dans l'eau à chaud, moins soluble à froid.

Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; avec l'acétate de

plomb elle donne un précipité blanc qui, traité par l'hydrogène sulfuré, régénère de la monobromorcine. Elle donne avec la potasse une dissolution qui devient d'un brun foncé par l'ébullition; du brôme est éliminé; par la neutralisation, au moyen d'acides faibles, il se dépose une masse résineuse brune, soluble dans l'alcool et dans la potasse. Le monobromorcine fond à 135 degrés, se volatilise déjà au-dessous de 100 degrés et se décompose à une température plus élevée.

Acide érythroglucique. — Cet acide se forme lorsqu'on ajoute de l'acide azotique fumant à une dissolution concentrée et chaude d'érythroglucine; il y a une vive réaction avec dégagement de bioxyde d'azote et d'acide carbonique.

Par l'évaporation, on obtient un résidu amorphe gommeux d'acide érythroglucique soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'eau de baryte et l'eau de chaux forment des précipités blancs solubles dans l'acide acétique avec la solution aqueuse d'acide érythroglucique.

Avec une dissolution étendue d'érythroglucine et l'acide azotique faible, l'acide formé est presque en totalité de l'acide oxalique. Les sels que forme l'acide érythroglucique avec les bases sont amorphes. L'auteur rapporte l'acide érythroglucique au type

$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^8$$

et lui attribue la composition :

$$\left.\begin{matrix} (C^8H^4O^2)^{IV} \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^8.$$

Sur l'action du chlore sur l'aloès, par M. C. FINCKH (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution aqueuse d'aloès ou de résine obtenue par l'action du chlore sur une dissolution aqueuse d'aloès, le liquide se sépare en deux couches dont la supérieure renferme les produits de décomposition de l'alcool par le chlore, et l'inférieure une résine demi-fluide d'un jaune orangé. Cette résine, traitée par l'alcool, fournit une dissolution d'un rouge brun et dépose du chloranile en feuilles cristallines d'un blanc jaunâtre.

Une dissolution aqueuse d'aloès de concentration moyenne, traitée par le chlore, se comporte d'une manière semblable; au bout de quelque temps, il se sépare des flocons jaunes de chloranile et la liqueur prend une coloration d'un jaune verdâtre. Si l'on continue

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 241. [Nouv. sér., t. LVIII.] Mai 1865.

l'action du chlore, il se sépare des masses résineuses solides, et la liqueur qui devient incolore ne renferme que de l'acide chlorhydrique.

On obtient beaucoup de chloranile lorsqu'on ajoute à une dissolution alcoolique d'aloès de l'acide chlorhydrique et, peu à peu, du chlorate de potasse en poudre.

Recherches sur la cyanine, par **M. SCHOENBEIN** (1).

I. *Action de l'ozone et de l'eau oxygénée sur la cyanine.* — La cyanine, ou bleu de quinoléine, est très-sensible à l'action des acides qui décolorent instantanément sa solution alcoolique, mais cette décoloration n'est pas la suite d'une décomposition de la cyanine, car les alcalis ramènent au bleu sa solution décolorée par les acides.

L'ozone décompose très-rapidement la cyanine, que ce soit l'ozone obtenue par l'électrisation de l'oxygène ou l'ozone obtenue par des réactions chimiques. M. Schœnbein a fait ses expériences en opérant soit sur des bandes de papier imprégnées de cyanine, soit sur une teinture obtenue en ajoutant à de l'eau 5 p. °/₀ d'une solution alcoolique de cyanine. Cette teinture, soumise à l'action de l'ozone, devient d'un jaune bleuâtre, mais la cyanine n'est pas détruite; en effet, elle se manifeste de nouveau par l'action des agents réducteurs, tels que le thallium métallique, l'acide sulfureux, l'acide arsénieux, l'hydrogène sulfuré, etc.; la coloration bleue ainsi produite n'est en général que passagère; elle est permanente lorsqu'elle est provoquée par le ferrocyanure de potassium, l'acide iodhydrique ou l'iodure de potassium. Les alcalis agissent de même sur la teinture de cyanine décolorée par l'ozone, ainsi que l'alcool, l'aldéhyde, l'acétone. Quel que soit le moyen employé pour ramener la couleur bleue, celle-ci est toujours moins intense qu'avant l'action de l'ozone.

Lorsqu'on soumet à l'action de la lumière la teinture de cyanine décolorée par l'ozone, elle perd la propriété de se colorer de nouveau par les agents réducteurs. Lorsque l'action de la lumière continue un certain temps, la teinture décolorée bleuit d'elle-même; la matière bleue qui se forme est en suspension dans le liquide et peut être recueillie sur un filtre; M. Schœnbein donne à ce corps le nom de *photocyanine*. Celle-ci, soumise à l'action prolongée des rayons solaires, se transforme enfin elle-même en une matière colorante d'un rouge cerise, la *photoérythrine*, soluble dans l'eau.

(1) *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, 4e partie, p. 189.

Lorsqu'on prolonge l'action de l'ozone sur la teinture de cyanine, celle-ci ne se colore plus sous l'influence des agents réducteurs, mais elle peut encore se colorer à la lumière.

Pour expliquer ces faits, M. Schœnbein admet que la cyanine forme avec l'ozone une combinaison incolore à laquelle les agents réducteurs enlèvent l'ozone, pour remettre la cyanine en liberté, et, généralement, comme il se forme de l'acide, sulfurique, arsénique ou autre, la coloration est de nouveau masquée, mais peut être mise en évidence par l'addition d'un alcali. Indépendamment de cette combinaison, M. Schœnbein admet que l'ozone, en agissant sur la cyanine, en détruit une partie pour former un acide qui, en se combinant avec une autre portion de cyanine, fournit une combinaison incolore d'où les alcalis mettent de la cyanine en liberté; ceci explique pourquoi, après l'action d'un agent réducteur sur la teinture de cyanine décolorée par l'ozone, l'addition d'un alcali renforce toujours la coloration bleue produite.

La cyanine en combinaison avec les acides est détruite beaucoup plus lentement par l'ozone que par la cyanine libre; néanmoins une portion de la cyanine se trouve toujours instantanément modifiée, en produisant un corps brun susceptible de bleuir par les agents réducteurs et par les alcalis.

L'ozone combinée, dans le bioxyde de plomb, par exemple, agit comme l'ozone libre. Si l'on agite de la teinture de cyanine avec de l'oxyde puce, il y a décoloration immédiate, et la liqueur filtrée incolore jouit de toutes les propriétés mentionnées pour la teinture décolorée par l'ozone libre; exposée à la lumière, elle donne un précipité bleu de photocyanine.

Les peroxydes d'hydrogène, de baryum, etc., que M. Schœnbein nomme *antozonides*, n'agissent pas sur la cyanine; mais si l'on fait intervenir un sel ferreux, la décoloration a lieu immédiatement. Le sel ferreux agit dans ce cas comme il le fait lorsqu'on l'ajoute à de l'eau oxygénée en présence de l'empois ioduré d'amidon; l'eau oxygénée seule ne bleuit pas cet empois, mais cette coloration apparaît dès que l'on ajoute le sulfate ferreux. Il en est de même de l'action de l'eau oxygénée sur l'indigo; la décoloration n'a lieu que par l'addition du protosulfate de fer. Le sulfate ferreux seul ne produit, bien entendu, aucun de ces effets.

II. *Action de l'oxygène ordinaire sur la cyanine.* — L'oxygène sec n'agit que lentement sur la cyanine, même au soleil; mais si l'oxigène est humide, celle-ci est énergiquement décolorée au soleil; si l'on agit dans l'obscurité avec l'oxygène humide, l'action est extrêmement faible.

La teinture de cyanine décolorée par l'oxygène insolé ne possède pas la propriété d'être colorée par les agents réducteurs, mais elle peut, par l'action prolongée des rayons solaires, fournir de la *photocyanine*.

Il est à remarquer que dans l'action de l'oxygène insolé sur la cyanine il y a production d'eau oxygénée. Les acides retardent beaucoup l'action destructive de l'oxygène insolé, et dans ce cas il ne se forme pas d'eau oxygénée. La présence des alcalis, au contraire, active l'action de l'oxygène.

M. Schœnbein admet que l'oxygène, en se polarisant sous l'influence des rayons solaires, donne de l'ozone qui se porte sur la cyanine, et de l'antozone qui forme, avec l'eau de la teinture, du peroxyde d'hydrogène. Le retard que fait éprouver la présence d'un acide à l'action de l'oxygène s'explique par ce que la cyanine, se trouvant en combinaison, a beaucoup moins de tendance à s'unir à l'ozone.

III. *Action du chlore sur la cyanine.* — Le chlore décolore très-rapidement la cyanine, mais celle-ci n'est pas détruite; on peut la faire apparaître de nouveau par l'ammoniaque, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré. Dans l'obscurité, cette faculté de se recolorer persiste des heures entières. Les expériences se font très-bien avec de la teinture de cyanine et de l'eau de chlore exempte de HCl. Si on ne fait pas agir plus de chlore qu'il n'en faut strictement pour décolorer la cyanine, celle-ci peut de nouveau se colorer au soleil, en donnant de la photocyanine, même lorsqu'elle a perdu la propriété de se colorer par les agents réducteurs. En définitive, l'action du chlore sur la cyanine est en tout point semblable à celle de l'ozone, ce que M. Schœnbein explique en admettant que le chlore est de l'acide chlorhydrique ozoné (peroxyde de *murium*), et qu'il donne lieu à deux combinaisons, l'une de cyanine et d'ozone, et l'autre de cyanine et d'acide chlorhydrique.

Le brôme et les vapeurs nitreuses agissent comme le chlore.

IV. *Action de* SO^2 *sur la cyanine.* — L'acide sulfureux se combine à la cyanine, en la décolorant, comme cela a lieu pour un grand nombre de matières colorantes. On met de nouveau la cyanine en liberté en détruisant l'acide sulfureux. Une simple exposition à l'air suffit pour ramener la couleur bleue.

V. *Emploi de la cyanine comme réactif des acides et des alcalis.* — Les acides, même les plus faibles, possèdent la propriété de décolorer la cyanine; aussi celle-ci peut-elle servir à reconnaître cette classe de corps, et inversement, la cyanine décolorée par un acide peut servir à constater la présence des bases; c'est ainsi qu'elle accuse même la

présence de l'oxyde de plomb dans l'eau, bien qu'il y soit si peu soluble. M. Schœnbein prépare le réactif des acides en dissolvant 1 partie de cyanine dans 100 parties d'alcool, et le réactif des bases en mélangeant 1 volume de cette solution avec 2 volumes d'eau renfermant 1/1000 d'acide sulfurique.

VI. *Sur quelques phénomènes physiques relatifs à la cyanine.* — De l'eau renfermant de la cyanine masquée par un acide possède la propriété de se colorer par l'ébullition et de se décolorer de nouveau par le refroidissement; seulement il faut que la liqueur ne renferme pas plus d'acide qu'il n'en faut pour décolorer exactement la cyanine; l'expérience réussit notamment avec les acides faibles, surtout avec l'acide carbonique. La même liqueur, placée dans un mélange réfrigérant, se congèle d'abord en une masse incolore, mais si la température s'abaisse à 25° ou 30°, cette glace se colore en bleu foncé, et cette coloration disparaît de nouveau à mesure que la température s'élève, et à quelques degrés au-dessous de 0° elle a, de nouveau, complétement disparu. La présence de certains sels, tels que les chlorures, bromures et iodures alcalins, empêche cette coloration par le froid. Avec les acides forts (acide sulfurique, par exemple), ces phénomènes ne se produisent que peu ou point.

Le fait de la coloration de la liqueur par l'ébullition s'explique par la tendance que possède la combinaison de cyanine et d'acide à se dédoubler; quant au second ordre de phénomènes, il est plus difficile à expliquer; ils tiennent peut-être à la facilité avec laquelle la cyanine cristallise.

Lorsqu'on fait tomber sur une feuille de papier à filtre de l'eau renfermant de la cyanine décolorée par un acide, la goutte s'étend en formant des anneaux concentriques; l'anneau extérieur est incolore et ne renferme ni acide, ni cyanine, la partie centrale contient de la solution acide de cyanine; l'anneau moyen seul est coloré par de la cyanine sans trace d'acide, la force capillaire a seule suffi, dans ce cas, pour opérer la séparation de l'acide et de la cyanine.

VII. *Sur la photocyanine.* — On a vu plus haut que la cyanine, soumise à l'action de la lumière, fournit un nouveau corps bleu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, la *photocyanine*, qui n'est pas décolorée par les acides. Cette matière se distingue encore de la cyanine par sa plus grande stabilité en présence de l'ozone.

Le chlore agit d'une manière très-remarquable sur la photocyanine. Lorsqu'à une solution alcoolique de photocyanine on n'ajoute pas plus de chlore qu'il n'en faut pour que cette solution ne conserve plus qu'une

teinte violacée, les agents réducteurs rétablissent instantanément la couleur primitive, ainsi que les alcalis; un certain nombre de métaux agissent de même, par exemple le thallium, le zinc, l'étain, etc., et surtout la mousse de platine.

La teinture de photocyanine décolorée par le chlore reprend lentement sa couleur dans l'obscurité, plus rapidement à la lumière diffuse, et très-vite sous l'influence des rayons solaires; l'ébullition produit le même effet. Quel que soit le moyen employé, la liqueur bleue peut de nouveau être décolorée par le chlore, sans que les propriétés ci-dessus soient anéanties; l'intensité de la coloration que l'on fait de nouveau apparaître est seulement diminuée.

Il est probable que le chlore forme avec la cyanine une combinaison incolore, et qu'il s'y trouve dans un état de mobilité particulier; sous l'influence de la lumière ou de l'ébullition, le chlore détruit une partie de la cyanine, et une autre partie de celle-ci est alors mise en liberté.

Le brôme agit comme le chlore sur la photocyanine.

M. Schœnbein prépare la photocyanine en exposant à l'action de la lumière la liqueur filtrée incolore obtenue par l'action du bioxyde de plomb sur la teinture de cyanine; pour empêcher que la lumière n'agisse d'une manière destructive sur la photocyanine à mesure que celle-ci se forme, il faut filtrer la liqueur à plusieurs reprises pour isoler la photocyanine formée; la liqueur finale renferme de la photoérythrine, qui la colore en rouge cerise.

VIII. *Sur la photoérythrine.* — La photoérythrine, qui résulte de l'action de la lumière sur la photocyanine, est d'un rouge cerise et soluble dans l'eau. Les alcalis n'altèrent pas cette couleur, mais les acides l'affaiblissent et la font virer au violet. L'ozone décolore la photoérythrine aussi rapidement que la cyanine. La liqueur ainsi décolorée reste telle dans l'obscurité; mais sous l'influence des rayons solaires, la couleur rouge ne tarde pas à revenir, quoique moins intense qu'avant l'action de l'ozone, ce qui semble indiquer qu'une partie de la photoérythrine a été détruite par cet agent. Si l'on fait agir à plusieurs reprises de l'ozone sur la même liqueur, la couleur ne revient plus au soleil, toute la matière colorante étant détruite.

Il est probable que le produit incolore qui se forme par l'action de l'ozone sur la photoérythrine est une combinaison de ces deux corps, et que, sous l'influence de la lumière, l'ozone combinée, agissant sur une partie de la photoérythrine, la détruit, et le reste se trouvant alors libre, manifeste la couleur rouge. Cette combinaison est analogue à celle de l'ozone avec la résine de gaïac, combinaison qui est bleue et

qui devient incolore sous l'influence du soleil, par suite, sans doute, d'une action profonde de l'ozone sur une partie de la résine.

La liqueur de photoérythrine décolorée par l'ozone ou par le bioxyde de plomb ne se colore pas par l'addition des agents réducteurs, acide sulfureux, hydrogène sulfuré, etc.

On a vu plus haut que la photocyanine, soumise à l'action de la lumière, donne une liqueur d'un rouge cerise, même en l'absence de l'oxygène; cette liqueur rouge ou brune si elle est concentrée, est décolorée par les acides, mais les alcalis rétablissent la couleur rouge. Si l'on agite cette liqueur dans une atmosphère d'ozone, elle se colore presque instantanément en jaune brunâtre; la couleur rouge n'est ramenée ni par les alcalis, ni dans l'obscurité; mais si on l'expose dans cet état à l'action du soleil, elle se trouble d'abord sans changer de couleur, puis redevient claire et finit par reprendre une belle nuance d'un rouge cerise qui disparaît par les acides et reparaît par les alcalis. Agitée en présence de l'ozone, elle se décolore de nouveau et peut encore se colorer au soleil, quoique plus faiblement. Après plusieurs actions successives de l'ozone et de la lumière, toute la matière colorante est détruite, et on ne peut plus la faire apparaître par aucun moyen. Il est possible que cette matière d'un rouge cerise soit identique avec la photoérythrine, et qu'elle soit simplement accompagnée d'un corps brun qui en modifie un peu la couleur.

IX. *De l'influence de l'eau sur l'activité chimique de l'ozone.* — La présence de l'eau est indispensable pour que les affinités de l'ozone puissent s'exercer. Ainsi, tous les corps qui, sous l'influence de l'ozone humide, sont rapidement oxydés, peuvent rester inaltérés dans une atmosphère ozonée privée d'humidité par l'acide sulfurique; tels sont le protoxyde de thallium, le thallium métallique, l'argent, l'arsenic, le sulfure de plomb, l'iodure de potassium, le cyanure jaune, les sels manganeux, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, les matières colorantes organiques, le tannin, les acides gallique et pyrogallique, la résine de gaïac. L'eau est tout aussi nécessaire aux oxydations produites par l'ozone combiné dans les *ozonides*, par exemple dans le bioxyde de plomb. Ceux-ci, en effet, ne peuvent transformer, par exemple, l'acide sulfureux en acide sulfurique, qu'à la condition qu'il y ait de l'eau en présence. L'hydrogène sulfuré, qui est si vivement décomposé par un grand nombre de combinaisons oxygénées, notamment par le permanganate de potasse, ne l'est point en l'absence de l'eau; ainsi le permanganate de patasse anhydre, quelque divisé qu'il soit, n'agit en aucune façon sur le gaz hydrogène sulfuré rigoureusement sec.

Sur la carthamine, par **M. G. MALIN** (1).

L'acide paroxybenzoïque peut, d'après l'auteur, être obtenu par le dédoublement de la carthamine, matière colorante du carthame. Pour extraire cette substance du carthame, on a épuisé cette matière tinctoriale par l'eau froide, on a exprimé fortement et on a fait digérer le résidu pendant quelques heures avec une solution étendue de soude caustique. Le précipité était formé de flocons d'un rouge sale. Sans purifier davantage, on a fondu cette carthamine avec trois fois son poids de potasse caustique jusqu'à ce qu'il se manifestât un dégagemen d'hydrogène, et qu'une portion de la masse dissoute dans l'eau ne donnât plus de précipité par l'acide acétique. Le tout ayant été dissous dans l'eau on a, après le refroidissement, sursaturé la liqueur alcaline par l'acide sulfurique, on a filtré et on a agité avec de l'éther. La liqueur éthérée a été évaporée, et le résidu a été repris par l'eau. La solution aqueuse a donné par l'acétate de plomb un précipité d'oxalate de plomb, et la liqueur filtrée, débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, a fourni par l'évaporation des cristaux d'acide paroxybenzoïque. L'auteur exprime par l'équation suivante le dédoublement de la carthamine sous l'influence de la potasse :

$$\underset{\text{Carthamine.}}{\mathrm{C^{14}H^{64}O^{7}}} + \mathrm{O} = \underset{\text{Acide paroxybenzoïque.}}{2\mathrm{C^{7}H^{6}O^{3}}} + 2\mathrm{H^{2}O}.$$

Sur la cytisine et la laburnine, principes contenus dans le *Cytisus laburnum*, par **MM. HUSEMANN** et **MARMÉ** (2).

Les graines mûres du *Cytisus laburnum* (cytise des Alpes ou faux ébénier) renferment un alcaloïde très-vénéneux que les auteurs appellent *cytisine*, nom déjà donné par MM. Chevallier et Lassaigne à une matière extractive retirée d'autres espèces du genre cytise.

Pour extraire la cytisine des graines qui la renferment, on précipite l'extrait aqueux par le tannin, après l'avoir préalablement purifié par le sous-acétate de plomb; le précipité tannique étant mélangé avec de l'oxyde de plomb et desséché, abandonne alors à l'alcool la base à l'état de liberté; pour la purifier, on la transforme en azotate cristallisable; ce sel, traité par l'oxyde de plomb, cède à l'alcool absolu la cytisine à l'état de pureté. Elle forme une masse cristalline et constitue

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 115. [Nouv. sér., t. LX.] Octobre 1865.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 161.

une base très-énergique; on peut la sublimer entre deux verres de montre, elle tombe en déliquescence à l'air.

Le chlorhydrate de cytisine forme avec les chlorures de platine et d'or des sels cristallisables.

Les graines non mûres et les gousses du cytisus laburnum renferment un autre alcaloïde, la *laburnine*, que les auteurs ont isolé par l'acide phosphomolybdique, après avoir précipité l'extrait aqueux par le sous-acétate de plomb. Cette nouvelle base se dépose de l'alcool en croûtes cristallines dures, formées de gros prismes rhomboïdaux, solubles dans l'eau, beaucoup moins solubles dans l'alcool absolu; ils perdent de l'eau de cristallisation à 100°. Leur solution ne bleuit pas le tournesol; la potasse en dégage de l'ammoniaque déjà à froid.

La laburnine ne forme de sels qu'avec les chlorures de platine et d'or. Elle ne paraît pas être une base proprement dite, mais plutôt un corps analogue à l'asparagine.

Sur la vanille, par M. STOCKKEBY (1).

L'auteur confirme les résultats obtenus précédemment par M. Gobley, sans aller au delà. Le principe qui donne lieu au *givre* de la *vanille givrée* et qu'il appelle *acide vanillique* est soluble dans l'alcool et l'éther, et volatilisable à la faveur de la vapeur d'eau. On peut même obtenir ce composé cristallisé en distillant avec de l'eau la vanille bien divisée, reprenant par de l'éther le liquide trouble qui passe, et évaporant.

L'acide vanillique ou vanilline fond à 82°, il est soluble dans l'acide sulfurique concentré, et se transforme en acide oxalique par l'action de l'acide azotique.

Sur l'action du sodium sur l'allantoïne, par M. H. RHEINECK (2).

Lorsqu'on fait agir de l'amalgame de sodium renfermant au plus un pour cent de sodium sur l'allantoïne dissoute dans environ trente fois son volume d'eau, qu'on a soin de maintenir la dissolution toujours acide au moyen de l'acide sulfurique et qu'on opère à la température du bain-marie, il se produit, par le refroidissement, des cristaux octaédriques. Ces cristaux, purifiés par une nouvelle cristallisation,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1865, p. 467.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 219. [Nouv. sér., t. LVIII.] Mai 1865.

sont moins solubles dans l'eau que l'allantoïne et en diffèrent par la forme cristalline; leur composition est exprimée par la formule :

$$C^4H^6Az^4O^2.$$

L'auteur appelle ce composé *glycolurile;* il renferme un atome d'oxygène de moins que l'allantoïne.

Le glycolurile est plus soluble dans l'ammoniaque aqueuse bouillante que dans l'eau à 100° centigr. L'acide iodhydrique de concentration moyenne n'a pas d'action sur le glycolurile, tandis qu'il dissout l'allantoïne. Les deux composés se dissolvent à une douce chaleur sans altération dans l'acide chlorhydrique concentré, et à froid dans l'acide sulfurique concentré. En étendant d'eau une dissolution de glycolurile dans l'un de ces acides, il se précipite immédiatement sous forme d'aiguilles très-ténues et reprend par une nouvelle cristallisation dans l'eau sa forme caractéristique; l'allantoïne, dans les mêmes circonstances, cristallise lentement.

Il se forme des flocons d'un jaune paille de glycolurile argentique

$$C^4H^4Ag^2Az^4O^2$$

lorsqu'on ajoute à une dissolution bouillante de glycolurile de l'azotate d'argent et de l'ammoniaque. L'allantoïne argentique ne renferme qu'un atome d'argent et constitue une poudre cristalline incolore.

Les alcalis transforment le glycolurile en acide glycolurique; on fait chauffer à cet effet de l'eau de baryte avec du glycolurile en excès : il se dépose du carbonate de baryte et il se dégage de l'ammoniaque. Dans cette réaction, qui a lieu en vertu de l'équation suivante :

$$\underset{\text{Glycolurile.}}{C^4H^6Az^4O^2} + 2H^2O = \underset{\text{Ac. glycolurique.}}{C^3H^6Az^2O^3} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

l'urée est décomposée par l excès de baryte en acide carbonique et en ammoniaque (1).

(1) Cette réaction est analogue à celle qui donne naissance à l'acide allanturique au moyen de l'allantoïne et de la baryte; toutefois il y a cette différence qu'il n'intervient ici qu'une seule molécule d'eau. L'auteur fait les rapprochements suivants : de même que l'acide glyoxylique rattache l'acide oxalique à l'acide glycolique, de même aussi l'acide allanturique se place entre l'acide oxalurique et l'acide glycolurique :

$$\underset{\text{Ac. oxalique.}}{C^2H^2O^4,} \qquad \underset{\text{Ac. glyoxylique.}}{C^2H^2O^3,} \qquad \underset{\text{Ac. glycolique.}}{C^2H^4O^3,}$$

$$\underset{\text{Ac. oxalurique.}}{C^3H^4Az^2O^4,} \qquad \underset{\text{Ac. allanturique.}}{C^3H^4Az^2O^3,} \qquad \underset{\text{Ac. glycolurique.}}{C^3H^6Az^2O^3.}$$

En ajoutant aux éléments des acides allanturique et glycolurique ceux de l'urée et en retranchant ceux de l'eau, on retombe d'une part sur de l'allantoïne

Le glycolurate de baryte est amorphe. Pour isoler l'acide glycolurique, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, on filtre et on fait cristalliser la dissolution qui fournit des cristaux vitreux incolores. Leur composition est exprimée par la formule :

$$C^3H^6Az^2O^3.$$

L'acide glycolurique est un acide assez énergique; il déplace l'acide carbonique des carbonates, sature les alcalis en formant des sels neutres. Avec le plomb, il forme aussi un sel basique. L'acide ainsi que la plupart de ses sels sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, cristallisent facilement à l'état anhydre.

Le glycolurate de potasse se présente sous la forme de prismes rhombiques.

Le glycolurate de soude cristallise en longues aiguilles groupées concentriquement.

Le glycolurate d'ammoniaque ressemble au sel de potasse; à l'évaporation et à la dessiccation, il perd peu à peu son ammoniaque.

Le sel de chaux a la même apparence que le sel de soude.

Les dissolution de sels neutres de zinc, de potasse et de peroxyde de fer n'ont pas d'action sur les glycolurates.

Le sulfate de cuivre donne avec le glycolurate de baryte en dissolution concentrée, et additionné d'un peu d'ammoniaque, un précipité floconneux d'un sel basique de cuivre.

Le glycolurate neutre de plomb ne cristallise pas; le sel basique se présente sous la forme d'un précipité blanc floconneux.

Le glycolurate de bioxyde de mercure est un précipité incolore gélatineux; le glycolurate de protoxyde de mercure constitue de petits globules transparents.

L'oxyde d'argent se dissout à chaud dans l'acide glycolurique; il se dépose par le refroidissement de petites feuilles nacrées et des cristaux mamelonnés blancs de glycolurate d'argent.

et de l'autre sur le composé qui serait l'analogue de l'allantoïne, mais renfermant une molécule d'eau de plus que le glycoluryle

$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3,} \qquad \underset{\text{Inconnu.}}{C^4H^8Az^4O^3.}$$

Il est possible que ce composé $C^4H^8Az^4O^3$ existe, car en faisant bouillir le glycoluryle avec de l'acide chlorhydrique faible, il se modifie et fournit des aiguilles fines et souples, qui, lorsqu'on les dessèche, prennent l'apparence du papier. L'auteur ne les a pas soumises à un examen plus approfondi; mais en les faisant bouillir avec de la baryte elles forment du glycolurate. Il semble aussi que l'acide hydantoïque décrit par M. Baeyer soit identique avec l'acide glycolurique, quoiqu'il ne l'ait pas obtenu cristallisé.

Faits pour servir à l'histoire de la tyrosine, par M. L. BARTH (1).

D'après les derniers travaux entrepris sur la constitution de la tyrosine, ce corps paraît constituer l'acide éthyl-amidosalicylique :

$$\underset{\text{Acide salicylique.}}{C^7H^6O^3}, \quad \underset{\text{Acide amidosalicylique.}}{C^7H^5(AzH^2)O^3}, \quad \underset{\text{Tyrosine.}}{C^7H^5(AzH, C^2H^5)O^3}.$$

Cependant une preuve directe manquait à l'appui de cette manière de voir. On n'a jamais réussi à préparer la tyrosine par voie synthétique, et, d'un autre côté, on n'était pas parvenu à constater la présence de l'acide salicylique parmi les produits de décomposition de la tyrosine. L'auteur a comblé cette dernière lacune. En fondant au creuset d'argent la tyrosine avec 4 fois son poids de potasse, il a constaté un dégagement d'ammoniaque. Après avoir repris la masse par l'eau, sursaturé par l'acide sulfurique, séparé par le filtre une trace d'une matière résineuse et la plus grande partie du sulfate de potasse, il a agité la liqueur avec de l'éther, et il a retiré de la liqueur éthérée, non pas de l'acide salicylique, mais son isomère l'acide paroxybenzoïque. On purifie facilement cet acide en le combinant avec l'ammoniaque et en précipitant la solution froide du sel ammoniacal neutre par une solution moyennement concentrée de sulfate de cuivre. Aussitôt la masse tout entière se prend en une bouillie d'aiguilles fines qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide. On en retire l'acide paroxybenzoïque. Cet acide cristallise en belles aiguilles, longues de 2 centimètres, devenant opaques à 100°, fusibles de 208 à 210°, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Il ne réduit point la solution cupro-alcaline. Il forme des sels caractéristiques lorsqu'on le sature par les carbonates de cadmium, de plomb, d'argent.

Lorsqu'on ajoute un excès d'eau de brome à sa solution, on obtient un précipité floconneux cristallin de phénol tribromé.

D'après cela, la décomposition de la tyrosine par la potasse est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Tyrosine.}}{C^9H^{11}AzO^3} + H^2O + O = \underset{\text{Acide paroxybenzoïque.}}{C^7H^6O^3} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + AzH^3.$$

La tyrosine paraît donc dériver, sinon de l'acide salicylique, du

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 110. [Nouv. sér., t. LX.] Octobre 1865.

moins de son isomère l'acide paroxybenzoïque, et les formules que nous avons indiquées plus haut expriment les relations qui existent entre ces corps. Il en résulte que ce n'est point l'acide salicylique, mais l'acide paroxybenzoïque qui doit servir de point de départ pour la préparation synthétique de la tyrosine.

L'auteur ajoute que la coloration violette que développent les sulfotyrosates en présence des sels ferriques est due à l'acide paroxybenzoïque, qui partage cette propriété avec son isomère l'acide salicylique.

CHIMIE ANIMALE ET PHYSIOLOGIQUE.

Sur la mucine, par M. E. EICHWALD (1).

On extrait la mucine des colimaçons (*helix pomatica*); on les coupe, à cet effet, en petits morceaux, on les mélange avec du sable et on les réduit en bouillie dans un mortier. On fait chauffer cette bouillie avec de l'eau et on filtre à chaud. La liqueur filtrée est neutre, épaisse, d'un brun sale, transparente, ne renferme pas d'albumine, mais beaucoup de mucine et de la peptone d'albumine en assez grande quantité. On y ajoute de l'acide acétique en excès et on laisse reposer pendant quelques heures. La mucine se dépose complétement sous la forme d'un précipité floconneux d'un gris sale; on décante le liquide, on ajoute de nouveau beaucoup d'eau, de l'acide acétique concentré; on agite et on abandonne au repos comme la première fois, et on répète encore deux fois ce traitement; on filtre, on lave le précipité avec de l'eau aiguisée d'acide acétique, jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne soit plus troublée par le tannin, et on achève de laver avec de l'eau distillée pour enlever toute trace d'acide. On détache la matière du filtre, on y ajoute de l'eau de chaux étendue et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures dans un endroit frais. La mucine se gonfle d'abord, puis forme une dissolution brunâtre qui jouit de la propriété de mousser. On précipite la liqueur filtrée par l'acide acétique concentré en excès, on filtre et on lave avec soin.

On suit la même marche lorsqu'on extrait la mucine des liquides muqueux des tissus organiques. Pour s'assurer de la pureté de la mu-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 177 [Nouv. sér., t. VIII.] Mai 1865.

cine, il convient de la traiter par l'eau et de filtrer; la liqueur ne doit précipiter ni par le ferrocyanure de potassium, ni par l'acide tannique.

Propriété de la mucine. Précipitée par l'alcool, la mucine constitue une substance d'un gris brun ; celle qui provient des tissus et des liquides de l'homme ou des animaux supérieurs est toujours blanche ou d'un gris blanc. Elle est insoluble dans l'eau, s'y gonfle considérablement. Une solution concentrée de sel marin favorise ce gonflement et communique à ce mélange la propriété de mousser. La mucine, tenue en suspension dans l'eau, se contracte lorsqu'on y ajoute de l'alcool et finit par former une masse floconneuse compacte. Les acides organiques et les acides minéraux aqueux agissent de la même manière ; un excès d'acide ne dissout pas la mucine ; si l'on fait usage d'un acide minéral concentré, la mucine y devient soluble lorsqu'on en ajoute un excès.

L'action dissolvante des alcalis est plus énergique que celle des acides. La mucine, dissoute à la faveur d'un alcali, est, comme l'albumine, neutre aux réactifs; elle se comporte donc comme un acide; elle est précipitée par les acides, excepté par l'acide carbonique.

La dissolution de la mucine dans les acides minéraux se fait plus facilement en présence des sels neutres, tels que le chlorure de sodium, par exemple.

Les dissolutions de mucine dans un alcali ne sont pas altérées lorsqu'on les fait bouillir ; elles ne sont pas précipitées par le bichlorure de mercure, le sulfate de cuivre, l'azotate d'argent, le perchlorure de fer et le tannin. L'acétate de plomb neutre ne précipite pas la dissolution de mucine, mais y détermine une teinte opaline et lui communique la propriété de se mélanger facilement avec l'eau sans être précipitée. L'acétate de plomb basique précipite les dissolutions de mucine neutres et alcalines. L'alcool les précipite également, et la mucine ainsi précipitée, puis exprimée entre des doubles de papier joseph, redevient soluble dans l'eau, et si la dissolution primitive était alcaline, la dissolution nouvelle l'est aussi. La mucine semble donc se combiner en deux proportions avec l'alcali, et ces combinaisons sont l'une neutre, l'autre alcaline.

Le réactif de Millon colore la mucine en rose. Chauffée avec l'acide azotique faible, elle se colore encore en jaune paille. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide concentré, il se forme une dissolution jaune, l'ammoniaque y produit un précipité floconneux; un excès donne une dissolution d'un brun intense; avec l'acide chlorhydrique concentré, il se produit, à chaud, une dissolution d'un brun sale.

La mucine desséchée constitue une masse brune, ressemblant à de la gélatine, très-difficile à réduire en poudre, insoluble dans l'eau froide ou bouillante. Elle contient 48,94 de carbone, 6,81 d'hydrogène, 8,50, d'azote et 35,75 d'oxygène; elle ne renferme pas de soufre et ne laisse pas de cendres à la calcination.

La mucine ne traverse pas le papier de parchemin végétal; elle est moins diffusible que l'albumine; l'auteur a constaté que celle-ci jouit, en effet, d'une certaine diffusibilité.

La mucine n'est pas altérée par les liquides présentant la composition du suc gastrique, c'est-à-dire renfermant de la pepsine.

Produits de décomposition de la mucine. Les acides minéraux la décomposent à l'ébullition en albumine-acide soluble dans l'eau, et l'on constate la formation d'une certaine quantité de glucose; les acides organiques concentrés agissent de la même manière. Pour purifier l'albumine-acide on la dessèche et on la fait bouillir avec de l'alcool et de l'éther; elle renferme en moyenne 53,63 de carbone, 7,15 d'hydrogène, 13,18 d'azote et 26,05 d'oxygène; par sa composition elle se rapproche plus de l'albumine que de la mucine.

L'albumine-acide et l'albumine renferment à très-peu près la même proportion de carbone et d'hydrogène, mais l'albumine-acide contient plus de deux pour cent d'azote en moins que l'albumine.

Suivant l'auteur, la mucine serait un corps de nature complexe renfermant un radical semblable à celui des diverses substances albuminoïdes, et un autre pouvant dans certaines circonstances fournir de la glucose.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps de la mucine avec de l'eau de chaux étendue, elle se transforme en une matière très-soluble dans l'eau, possédant un fort pouvoir diffusif, et que l'auteur appelle *peptone mucique;* une combinaison analogue se rencontre dans l'organisme animal.

Pour la préparer, on fait chauffer de la mucine avec de l'eau de chaux, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus par l'acide acétique; il faut de deux à trois heures pour obtenir cet effet; on fait passer un courant d'acide carbonique, on chauffe pour chasser l'excès de celui-ci, on filtre, on fait concentrer au bain-marie et on précipite par l'alcool.

Sur la cristallisation de l'urée à la surface de la peau,
par M. le doct. HIRSCHSPRUNG (1).

Cette cristallisation n'apparaît qu'à une époque peu éloignée de la mort ; l'exsudation d'urée commence à se faire lorsque ce principe s'est accumulé dans le sang et n'est plus éliminé ni par les voies urinaires, ni par les vomissements, ni par la diarrhée, qui quelque temps avant la mort est remplacée par la constipation.

L'exsudation se fait exclusivement à la tête, au cou, au thorax, et elle a lieu surtout dans les cas d'affections rénales aiguës.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Production chimique de gravures mates sur verre et cristal,
par MM. TESSIÉ DU MOTAY et MARÉCHAL [de Metz] (2).

L'acide fluorhydrique aqueux produit sur le cristal et sur le verre des morsures brillantes, ce qui tient à la formation des fluosilicates de plomb et de chaux qui se dissolvent à mesure de leur production ; l'acide fluorhydrique gazeux, au contraire, forme des fluorures de silicium, de plomb et de calcium insolubles, ce qui donne lieu à un dépoli mat et adhérent.

Se fondant sur ce fait, les auteurs ont reconnu :

1° Qu'un bain composé de 1000 grammes d'eau, 250 grammes de fluorhydrate de fluorure de potassium et 250 grammes d'acide chlorhydrique du commerce, en donnant l'acide fluorhydrique à l'état naissant, dépolit le verre et le cristal rapidement, mais sans uniformité ;

2° Que pour rendre les fluorures de plomb et de calcium peu ou point solubles dans le bain ci-dessus, il faut y ajouter du sulfate de potasse jusqu'à presque saturation, 140 grammes environ. On obtient alors des dépolis parfaitement épais et uniformes ;

3° Que le sulfate de potasse peut être remplacé par le sulfate d'ammoniaque, par l'oxalate de potasse ou le chlorure de zinc.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1865, t. II, p. 247.
(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1239 (1865).

Fabrication du nitrate de potasse sans emploi de combustible, par M. CORDURIÉ.

L'inventeur met à profit la différence de solubilité à chaud et à froid du nitrate de potasse, pour obtenir ce sel aussi pur que possible.

Il fait un mélange à équivalents égaux de chlorure de potassium et de nitrate de soude, et dissout ce mélange dans le moins d'eau possible.

Cette dissolution est alors exposée tout le long du jour aux rayons du soleil dans un grand bassin, une évaporation se produit, la solubilité du nitrate de potasse augmente en même temps que la température, et le chlorure de sodium, dont la solubilité ne change guère, se dépose seul.

Le soir on fait arriver le liquide dans un bassin inférieur, où la température s'abaisse de 7 à 8 degrés; le nitrate de potasse se dépose, tandis que le chlorure de sodium reste en dissolution.

Le lendemain on ramène le liquide au soleil, en y ajoutant une certaine quantité de solution nouvelle, et la même opération se reproduit.

Bw.

Préparation du blanc de zinc par voie humide, par M. GERMAIN.

On grille les minerais ou le vieux zinc de toutes provenances pour les réduire à l'état d'oxydes. On traite ensuite ces oxydes par une solution chaude de chlorhydrate d'ammoniaque qui dissout facilement l'oxyde de zinc et laisse les autres métaux; si la dissolution ainsi obtenue est colorée, on ajoute un peu de carbonate de soude ou de potasse; il se forme un petit précipité et le liquide se décolore; on filtre et on laisse refroidir; l'oxyde de zinc se dépose mêlé à un sel double d'ammoniaque et de zinc peu soluble dans l'eau froide. On lave et on traite par l'eau chaude qui décompose le sel double en oxyde de zinc qui se précipite à l'état grenu et lourd. Cet oxyde, lavé et séché, couvre aussi bien que l'oxyde préparé par voie sèche. Bw.

Hydrate de chrome, par M. KESTNER.

M. Kestner obtient l'oxyde de chrome hydraté, vert par l'action de l'acide borique sur l'oxyde ou sur l'acide chromique.

Avec l'hydrate gris ordinaire desséché à 100°, il faut 8 parties d'acide borique; on chauffe au rouge; le mélange fond et il se forme un borate chromique, lequel, repris par l'eau, se décompose en acide borique et en hydrate de chrome.

Le produit ainsi obtenu et séché a, comme *celui de M. Guignet*, toutes les propriétés du vert de chrome de Pannetier. (*Brevet.*) Bw.

Feldspath préparé pour engrais, par **M. GINDRE** (1).

L'auteur a rendu les roches feldspathiques contenant de la potasse, d'un emploi facile pour l'agriculture en rendant cette potasse assimilable par les plantes.

L'opération consiste en une espèce de cémentation par la chaux, laquelle change assez le rapport des bases du double silicate pour que, sous l'influence des agents atmosphériques, il y ait formation d'azotate et de carbonate de potasse, qui se présentent pour ainsi dire à l'état naissant, et en quelque sorte au fur et à mesure des besoins de la plante.

La décomposition et la transformation de cet engrais n'ayant lieu que peu à peu, il peut durer de sept à huit années ; mais il fait sentir son effet dès la première année et sur toutes espèces de cultures.

Bw.

Action de la vapeur d'eau sur le plomb et ses alliages avec l'étain, par **M. LERMER** (2).

Le plomb est fortement attaqué par la vapeur d'eau, mais son altérabilité diminue, comme on le sait, avec la proportion d'étain allié :

	Altérabilité.
Plomb pur	1,0
Plomb 90 p. % / Etain 10 p. %	0,4
Plomb 50 p. % / Etain 50 p. %	0,12
Plomb 63 p. % / Etain 37 p. %	0,04

Ce dernier alliage résiste bien à l'action de la vapeur d'eau.

L'addition d'étain augmente la résistance à l'attaque par l'acide acétique, mais cette attaque a toujours lieu quel que soit le titre de l'alliage.

Enduit pour la préservation des navires, par **M. RIEU**.

L'emploi de cet enduit est basé sur l'action toxique qu'exercent le cuivre ou ses sels sur les plantes marines, les zoophytes, etc., qui peuvent s'attacher aux navires.

(1) *Journal d'agriculture pratique*, 1865, n° 18, p. 301.

(2) *Jornal de Pharmacie et de Chimie*, 4e sér., t. III, p. 153.

Il est composé soit de cuivre très-divisé obtenu en précipitant ce métal de ses dissolutions par le zinc ou le fer (ou par pulvérisation), soit de sulfure de cuivre ou d'arséniate de cuivre, mêlés dans les deux cas à une huile siccative. (*Brevet.*) Bw.

Pénétration des bois, par M. HOSSARD.

Le procédé fondé sur la porosité des arbres est d'autant meilleur qu'il s'applique à des arbres fraîchement coupés.

On place les madriers pendant 2 heures et les planches pendant 15 minutes dans l'eau ordinaire bouillante, qui enlève la séve et ouvre les pores (et expulse les gaz emprisonnés?) Au bout de ce temps on les retire et on les plonge dans des bains froids et préparés à l'avance, où ils restent 24 heures exposés à la fraîcheur de la nuit. Il paraîtrait que les arbres s'imprégnent ainsi jusqu'au cœur (?). (*Brevet.*) Bw.

Fabrication de l'acide oxalique, par MM. LAURENT, CASTHÉLAZ et BASSET.

Pour 100 parties de matières animales, telles que rognures de cuirs, bourres, poils, marcs de colle, déchets de tannerie, etc., on prend 100 parties d'acide sulfurique à 66° étendu de quatre fois son volume d'eau, et l'on porte le mélange à l'ébullition pendant quelque temps : il y a désagrégation de la matière; on ajoute de nouveau 100 parties d'eau, puis, peu à peu, 100 parties, d'acide azotique à la température de 80°. La dissolution est rapide; au bout de peu de temps on soutire et l'on abandonne le liquide à la cristallisation. Les cristaux sont repris par l'eau et épurés par les moyens connus. (*Brevet.*) Bw.

Conservation du vinaigre par la chaleur, par M. C. SAINTPIERRE (1).

L'auteur a exposé à la température de l'ébullition, pendant 20 minutes, un vinaigre fort agréable, mais qui se troublait et s'altérait après 2 ou 3 jours, par suite des germes qu'il contenait, lesquels avaient été laissés par une acétification incomplète (?).

Au bout de ce temps très-court, on a filtré; les germes semblaient avoir été complétement détruits depuis plusieurs mois que le procédé

(1) *Moniteur scientifique*, 1866, n° 220, p. 187.

avait été employé. La conservation et l'inaltérabilité du vinaigre ainsi préparé sont complètes. Bw.

Sur la cause qui fait vieillir les vins, par **M. A. BÉCHAMP** (1).

L'auteur conclut de ses recherches que la cause qui fait vieillir les vins est une fermentation provoquée par des organismes qui succèdent au ferment alcoolique proprement dit.

Il a examiné plusieurs vins vieux de très-bonne qualité, et il a trouvé des productions organisées dans les dépôts fournis par ces vins. Il n'a pas rencontré une seule exception. Dans les vins rouges ce sont de petits êtres très-mobiles, des granulations qui se meuvent avec agilité. On n'y découvre pas de globules ressemblant aux ferments de la vinification. Dans les vins blancs, on voit aussi ces petits êtres mobiles en même temps que des corps filiformes mobiles comme des bactéries et des granules ayant la forme des plus petits ferments de la fermentation vineuse.

Un vin peut donc contenir des productions organisées et ne pas se gâter, et, quelque paradoxal que cela paraisse, on peut dire : « Un vin vieillit et s'améliore par une influence analogue à celle qui peut le gâter. »

Telles sont les causes qui déterminent la fixation de l'oxygène sur les matériaux du vin lorsqu'il est en tonneau et le font vieillir lorsqu'il est en bouteille. Tout le secret de l'art de faire vieillir les vins et de les empêcher de se gâter est donc de favoriser la production des organismes bienfaisants.

Procédé perfectionné du raffinage du sucre, par **M. GUILLON**.

Par son procédé l'inventeur agglomère les cristaux au moyen d'un sirop limpide d'une densité de 36° B. ; il opère à froid et dans les proportions de 43 litres de sirop pour 100 kilogr. de sucre à agglomérer; le mélange, bien malaxé, est conduit dans une chaudière où on le chauffe à 55° seulement. On le coule ensuite dans des formes, et on laisse égoutter et sécher. Ce procédé, qui évite des opérations du raffinage, modifie singulièrement les calculs faits par le législateur pour la base du drawback. Bw.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 408.

Extraction du sucre contenu dans les mélasses,
par M. SCHEIBBER.

On se rend compte de la richesse saccharine des sirops; on ajoute 3 équivalents de chaux caustique pour 1 équivalent seulement de sucre.

On laisse ensuite la masse se figer; on la sèche à une température de 110° jusqu'à ce que la matière soit devenue friable.

Alors on lave à l'alcool faible à 40 p. $^0/_0$; le saccharate tribasique de chaux sec est bien moins soluble dans l'alcool faible que le saccharate humide et récemment formé, et c'est là le point principal du brevet.

Après deux ou trois lavages, le saccharate est considéré par l'inventeur comme pur; on le sèche, et il sert alors à la défécation des jus de betterave dans lesquels il se décompose, sous l'influence de la chaleur, en chaux et en sucre.

On peut encore traiter directement le saccharate par l'eau; il se décompose en chaux et en saccharate monobasique qu'on sature facilement par l'acide carbonique. (Brevet.) Bw.

Noir animal artificiel, par MM. FREDUREAU et DE CHAVANNES.

Les inventeurs (?) le préparent avec une argile exempte autant que possible de sulfures et de sulfates, et bien lavée, cette argile est mêlée à des excréments d'animaux, soit à l'état frais, soit à l'état de fumier :

Argile	1 partie
Matière animale	5 —

Lorsque le mélange est bien intime on l'introduit dans les mêmes appareils qui servent au noir d'os, en ayant soin cependant de ne chauffer que juste à la température nécessaire afin de ne pas trop durcir l'argile.

Ce noir a un avantage sur le noir d'os, c'est qu'il peut clarifier des liqueurs acides sans les affaiblir.

Les excréments préférés par les inventeurs sont ceux de cheval, de bœuf, de vache, etc. Bw.

Extraction des aromes au moyen de la glycérine,
par M. TICHBORNE (1).

Les fleurs odorantes sont traitées par la glycérine inodore, qui leur enlève leur parfum et le laisse échapper par la distillation. Si

(1) *Arch. der Pharmacie*, t. CLXXIII, p. 278.

l'arome ne supporte pas la chaleur, on reprend la glycérine étendue d'eau par le chloroforme; on sépare la couche de celui-ci qui s'est emparé de l'arome et qui l'abandonne en s'évaporant. Bw.

Colle imperméable à l'humidité, par M. DEKKER.

Pour coller le papier sur le fer, on étend une couche d'acide chlorhydrique sur le métal et l'on y place aussitôt le papier recouvert d'une couche d'albumine; l'action de l'acide sur l'albumine coagule celle-ci, et l'adhérence du papier au métal devient si considérable que l'action de l'eau pendant plusieurs heures ne peut la détruire. Bw.

Emploi du suint, par M. BAILLY et par M. HAVREZ (1).

On savait que le suint renferme de la potasse et même de la potasse presque pure; Vauquelin l'avait dit, M. Chevreul l'avait répété, MM. Rogelet et Maumené ont eu l'heureuse idée d'extraire pour les arts cette potasse par évaporation et calcination. (*Brevet.*)

M. Havrez ajoute à cette eau de suint de l'acide chlorhydrique pour saturer la potasse, puis du nitrate de soude pour former du salpêtre. (*Brevet.*)

M. Havrez ajoute au produit de l'évaporation du fer et des matières animales pour préparer du prussiate. (*Brevet.*)

Les auteurs me semblent n'avoir fait que reproduire ce qu'ont fait avant eux MM. Maumené et Rogelet. Bw.

Présure sèche et liquide, par MM. BURIN et BUISSON.

La présure dont il s'agit est fournie par la morue. L'estomac et les intestins sont coupés en petites lanières, lesquelles sont lavées, séchées et stratifiées dans des tonneaux; les couches sont séparées les unes des autres par des lits de sel. Lorsqu'on veut se servir de cette présure pour cailler le lait, on la lave, on lui fait subir à l'air un commencement d'altération, puis on la met en contact avec le lait.

1 gramme de cette présure peut cailler jusqu'à 6 litres de lait, résultat plus que triple de celui obtenu par la présure ordinaire.

Pour préparer la présure liquide, on met à macérer les membranes extraites de la morue dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et on concentre la liqueur par l'évaporation à 40°. (*Brevet.*) Bw.

Dissolution des couleurs d'aniline, par MM. GAUDIT et SOUCHON.

Le liquide préféré est un mélange d'alcool et de 2 à 3 dixièmes de benzine (ou plutôt d'autres carbures du goudron de houille), lequel mélange est distillé au bain-marie. Le produit ainsi obtenu est, d'après MM. Gaudit et Souchon, un excellent dissolvant. C'est, en somme, un alcool dénaturé depuis par la loi et non brevetable. (*Brevet*). Bw.

Fabrication des verts-lumière, par M. MALARTIE.

L'inventeur obtient des verts indécomposables à la lumière en soumettant les tissus teints par le bleu de Prusse à l'action d'un bain d'acide picrique plus ou moins concentré, suivant la teinte que l'on veut obtenir.

Par un autre procédé, M. Malartie prépare un bain pour teindre directement les tissus en vert-lumière, en soumettant le ferro- ou le ferricyanure de potassium à l'action du chlore naissant provenant de l'eau régale ; la réaction a lieu à froid, mais surtout à chaud, et la teinte verte obtenue est magnifique. (*Brevet.*) Bw.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Réduction d'un négatif trop développé (1).

Un journal spécial américain (1) indique, sans nom d'auteur, un moyen de réduire les négatifs dont le développement a été poussé trop loin.

Si le cliché a été verni, il faut commencer par enlever, à l'aide de l'alcool, le vernis qui recouvre la glace, puis laver soigneusement celle-ci. Si, au contraire, le négatif n'a pas encore été verni, il suffit de le bien laver pour rendre la couche de collodion poreuse. Après lavage suffisant on immerge la glace dans un bain d'eau contenant par pinte 2 gouttes de pernitrate de mercure et on procède à un nouveau développement. Il suffit, lorsqu'on est arrivé à l'intensité voulue, de sécher et de vernir sans fixer.

(1) *The Philadelphia photographes*. Février 1866.

L'action du pernitrate de mercure est très-lente. On prépare ce sel de la manière suivante :

Mercure	3 onces	(93gr,3)
Acide azotique	5 »	(155gr,5)
Eau distillée	6 drachmes	(23c.c,28)

On mélange d'abord l'acide et l'eau ; on ajoute le mercure et on le fait dissoudre en chauffant légèrement. Lorsque les vapeurs rouges ont cessé, on réduit le liquide au volume de 7 onces 1/2 (233 centimètres cubes) et on le conserve dans un flacon bien bouché.

Ce procédé a, comme on le voit, l'avantage d'être très-économique, puisqu'on n'emploie que 2 gouttes de ce liquide pour 1 pinte d'eau, et que la pinte équivaut à 0lit,5679.

Impression aux sels d'aniline, par **MM. WILLIS, DAWSON, REYNOLDS** et **VOGEL** (1).

Depuis un an environ, on s'occupe beaucoup de l'impression des positives aux sels d'aniline. Ce procédé convient, paraît-il, admirablement pour les reproductions, et ceux qui ont visité l'Exposition photographique de Berlin ont pu s'en convaincre en admirant les magnifiques épreuves de M. Willis. Ce photographe, qui paraît avoir le premier découvert ce procédé, a publié un procédé incomplet qui a, croyons-nous, été analysé dans le Bulletin. Du reste, il garda secrètes toutes ses manipulations et exploita industriellement sa découverte. Après lui, MM. Dawson et Reynolds publièrent leurs expériences sur le même procédé ; voici leurs formules :

Formule de Dawson.

Sensibilisateur. —	Bichromate de potasse et d'ammoniaque	2gr.
	Solution d'acide phosphorique	4
	Eau	30

La solution d'acide phosphorique et comparée de :

Acide phosphorique solide	7gr.
Eau	30

Révélateur. —	Aniline	4gr.
	Benzine	60

Mélangés dans une cuvette plate.

(1) *Bulletin belge de la photographie* (lettre de M. H. Vogel au Directeur).

Ceux de nos lecteurs qui ont encore la formule de Willis présente à l'esprit verront que le révélateur est le même.

Lavage dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique.

Formule de Reynolds.

Sensibilisateur. —	Solution saturée à 15° de bichromate de potasse	125gr.
	Acide sulfurique concentré	6

Reynolds emploie le même révélateur que ses devanciers.

Expériences de M. H. Vogel.

M. Vogel a fait, aidé d'un ses élèves, M. Hollander, d'intéressantes expériences sur ce procédé. Nous indiquerons seulement les résultats auxquels il est arrivé.

Après avoir essayé les différentes formules, M. Vogel s'est arrêté à celle de Dawson, qui emploie comme Willis l'acide phosphorique. Il a reconnu que « le temps de l'exposition a une grande importance, mais qu'il agit d'une manière inverse de celle des procédés ordinaires. » Aussi, plus l'exposition a été courte, plus l'épreuve est foncée et empâtée ; plus, au contraire, l'insolation a été longue, plus l'épreuve est faible.

Si le positif que l'on emploie est translucide dans les ombres, il faut se servir de solutions concentrées de chromate de potasse avec beaucoup d'acide phosphorique, pour amener leur pouvoir colorant au maximum ; on obtiendra également une nuance plus foncée en prolongeant les fumigations.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 20 AVRIL 1866.

Présidence de M. Debray.

M. Brassier est élu membre résidant.

M. F. Le Blanc, secrétaire, annonce qu'un nouveau volume des leçons professées à la Société chimique en 1864 et 1865 a paru et va être mis en distribution. Ce volume contient les leçons faites par MM. Berthelot, Henri Sainte-Claire Deville, Des Cloizeaux et de Luynes.

L'éditeur, M. Hachette, adresse un exemplaire de ces leçons pour la bibliothèque de la Société.

M. Wyrouboff expose le résultat de ses recherches sur la coloration des fluorines et les résultats qui l'amènent à conclure négativement à l'égard de l'existence de l'antozone admise par M. Schrœtter dans certaines fluorines.

M. Friedel fait remarquer que les expériences faites par M. Wyrouboff sur les fluorines s'accordent avec le fait du dichroïsme que présentent les fluorines du Cumberland.

M. de Lalande entretient la Société des conditions de gisement et d'exploitation des pétroles de Moldavie, et du dégagement d'acide carbonique observé lorsqu'on attaque les couches qui contiennent ces produits.

M. Friedel rend compte de la détermination de beaux cristaux de blende hexagonale (Wurtzite) obtenus artificiellement par M. Sidot par un procédé analogue à celui de M. Henri Deville. Ces cristaux de sulfure de zinc sont des prismes à 12 faces réguliers surmontés de pyramides hexagonales.

M. Debray entretient la Société de quelques molybdates et phospho-molybdates qu'il a obtenus. Les phospho-molybdates précipitent non-

seulement l'ammoniaque, mais aussi tous les alcaloïdes organiques naturels ou artificiels.

L'acide arsénique peut fournir des arsénio-molybdates.

SÉANCE DU 4 MAI 1866.

Présidence de M. E. Caventou.

M. le secrétaire de la Société des sciences naturelles de Cherbourg adresse plusieurs exemplaires du programme du concours ouvert pour 1868 par cette Société. La question à traiter est la suivante :

Des varechs au doub point de vue de l'agriculture et de l'industrie.

M. Gaston Tissandier rend compte de l'examen qu'il a fait du goudron de marc de pommes et d'une matière colorante dérivée de ce goudron, laquelle peut teindre directement la laine et la soie.

M. Ladenburg, tant en son nom qu'en celui de M. Fitz, communique la suite de ses recherches sur l'acide *paroxybenzoïque*; il décrit notamment divers éthers de cet acide.

M. Friedel annonce qu'il a obtenu un nouvel alcool isomère des alcools amylique et pseudoamylique et pour lequel il propose le nom d'alcool *iso-amylique*. Ce nouvel alcool, remarquable par sa grande stabilité qui le différencie de l'alcool pseudoamylique de M. Wurtz, bout entre 120 et 123°. L'auteur en a dérivé plusieurs éthers. Cet alcool a été obtenu par l'action de l'hydrogène naissant sur le méthyle-butyryle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur le peroxyde d'hydrogène et sur l'ozone, par M. C. WELTZIEN. — Deuxième partie (1). —

L'opinion de Thénard qui a considéré le peroxyde d'hydrogène comme de l'eau oxygénée a généralement cours dans la science. La molécule d'eau oxygénée, renfermant un atome d'oxygène très-faiblement combiné, se dédouble aisément sous des influences catalytiques,

(1) *Voy.* la 1re partie dans ce volume p. 261.

par la chaleur et par un grand nombre de réactions, en eau et oxygène; ce dernier se porte avec une grande facilité sur les corps oxydables, et cette propriété fait de l'eau oxygénée un agent oxydant puissant qui, à l'exception des métaux nobles, oxyde tous les métaux, transforme l'arsenic en acide arsénieux, les phosphites en phosphates, etc. (1).

Le peroxyde d'hydrogène pur, en solution aqueuse même concentrée, ne se décompose pas spontanément, et n'est pas une substance oxydante dans le sens ordinaire de ce mot, et cédant facilement son oxygène à d'autres corps. M. Schœnbein (2) a fait voir que l'acide phosphoreux et le phosphore peuvent exister quelque temps en présence du peroxyde d'hydrogène; en outre, il a fait remarquer qu'on peut faire bouillir, pendant des heures entières, de l'eau ayant recouvert du phosphore au contact de l'air, et qui, par conséquent, renferme de l'acide phosphoreux, sans qu'elle perde la propriété de bleuir l'empois ioduré d'amidon, avec le concours du sulfate ferreux (3). On peut même, par la chaleur, concentrer notablement une solution très-étendue de peroxyde d'hydrogène; et d'après M. Schœnbein (4), on peut même distiller sa solution éthérée; il dit en effet : « On sait que le peroxyde d'hydrogène se décompose avec tant de facilité qu'on ne peut point le distiller; mais si on l'associe à l'éther, qui est une substance oxydable, il acquiert cette propriété et se trouve protégé par ce corps contre sa décomposition spontanée. » M. Meissner (5), au contraire, affirme que le peroxyde d'hydrogène ne peut pas exister sous forme de vapeur.

En réalité, le peroxyde d'hydrogène peut être distillé, même sans addition d'éther. Ainsi on a introduit dans une cornue, dont le col était relevé afin d'empêcher la projection du liquide dans le récipient, 25 centimètres cubes d'une solution assez étendue d'eau oxygénée, et on a distillé la moitié de la solution; le liquide contenu dans le récipient a donné avec l'acide chromique et l'éther la réaction du peroxyde d'hydrogène.

Un fragment de phosphore, pesant environ 1 gramme, fut recouvert d'eau oxygénée dont la richesse avait été déterminée par le permanganate de potasse; après deux mois, son titre ne s'était pas abaissé et

(1) *Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie*, t. II, 4e sér., p. 290.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIX, p. 88.

(3) *Ib.*, t. LXXVIII, p. 66.

(4) *Ib.*, t. LXXVIII, p. 92.

(5) *Loc. cit.*, p. 98.

le phosphore était devenu blanc, ce qui serait arrivé par son contact avec l'eau pure (1).

On sait que M. Schœnbein considère l'eau oxygénée comme de l'eau unie à de l'oxygène *positif actif* (*antozone*); M. Meissner (2) l'envisage comme de l'eau polarisée positivement par de l'antozone. M. Lenssen va encore plus loin, car il admet que les solutions acides de peroxyde d'hydrogène renferment de *l'oxygène actif positif*, et que les solutions alcalines renferment de *l'oxygène actif négatif* (3). En outre, M. Schœnbein et M. Meissner (4) parlent fréquemment de l'oxydation de l'eau par l'antozone.

L'eau n'est décomposée par le chlore qu'à l'ébullition, ou sous l'influence de la lumière, et cela avec lenteur; on n'a pas observé sa décomposition par l'ozone, et cette décomposition semblerait paradoxale. Le peroxyde d'hydrogène est décomposé avec la plus grande facilité par le chlore, le brome et l'iode, ainsi que par l'ozone, en mettant de l'oxygène en liberté. M. Schœnbein (5) s'exprime de la manière suivante au sujet de l'action de l'ozone sur le peroxyde d'hydrogène : « Le peroxyde d'hydrogène transforme, d'après mes expériences, l'ozone ($\bar{O}$) en oxygène ordinaire (O), tandis que lui-même donne aussi de l'oxygène ordinaire et de l'eau.

De la comparaison de l'action de chlore et de celle de l'ozone sur le peroxyde d'hydrogène il ressort d'une manière qui me paraît irréfutable :

1° Que tout l'oxygène qui se dégage dans ces réactions provient du peroxyde d'hydrogène :

$$Cl^2 + H^2O^2 = 2HCl + O^2$$
$$O + H^2O^2 = H^2O + O^2$$

2° Que l'hydrogène est retenu avec *beaucoup moins* de force dans le peroxyde d'hydrogène que dans l'eau, et c'est ce qui fait du peroxyde d'hydrogène un agent réducteur si énergique.

En partant de ce point de vue que dans toutes ces réactions les deux atomes d'oxygène du peroxyde d'hydrogène quittent ensemble la combinaison, soit comme molécule d'oxygène libre, soit en entrant

(1) Baudrimont, *Comptes rendus*, t. LXI, p. 857.
(2) *Loc. cit.*, p. 189.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXI, p. 276.
(4) *Loc. cit.*, p. 276.
(5) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXVII, p. 264.

dans une nouvelle combinaison, on a dans le premier cas une réduction dans le sens strict du mot, et dans le second cas une réduction, quoiqu'il se forme simultanément une combinaison plus riche en oxygène

1)
$$\mathrm{Ag^2[\Theta + H^2]\Theta^2 = Ag^2 + H^2\Theta + \Theta^2}$$
$$\mathrm{Ag^2[\Theta^2 + H^2]\Theta^2 = Ag^2 + H^2\Theta + 2\Theta^2}$$
$$\mathrm{CaCl^2[\Theta^2 + 2H^2]\Theta^2 = CaCl^2 + 2H^2\Theta + 2\Theta^2}$$
$$\begin{matrix}\mathrm{H^2}cr\mathrm{\Theta^3}\\ \mathrm{H^2}cr\mathrm{\Theta^3}\end{matrix}\begin{bmatrix}\mathrm{\Theta + H^2}\\ \mathrm{\Theta + H^2}\end{bmatrix}\begin{matrix}\mathrm{\Theta^2}\\ \mathrm{\Theta^2}\end{matrix} + \mathrm{H^2\Theta^2 = H^6Cr\Theta^6 + 2H^2\Theta + 3\Theta^2}$$
$$\left.\begin{matrix}\mathrm{K}mn\mathrm{\Theta^2}\\ \mathrm{K}mn\mathrm{\Theta^2}\end{matrix}\begin{bmatrix}\mathrm{\Theta^2 + 2H^2}\\ \mathrm{\Theta^2 + 2H^2}\end{bmatrix}\begin{matrix}\mathrm{\Theta^2}\\ \mathrm{\Theta^2}\end{matrix}\right\} = \mathrm{2HK\Theta + H^6Mn\Theta^6 + 4\Theta^2}.$$

Ainsi, il y a autant de molécules d'oxygène mises en liberté qu'il faut de molécules de peroxyde d'hydrogène pour produire la réaction.

2)
$$\mathrm{H^3As\Theta^2[\Theta + H^2]\Theta^2 = H^3As\Theta^4 + H^2\Theta}$$
$$\mathrm{H^3Ph\Theta^2[\Theta + H^2]\Theta^2 = H^3Ph\Theta^4 + H^2\Theta}$$

Dans d'autres cas, la molécule de peroxyde d'hydrogène s'ajoute à la molécule du corps qu'on lui présente, que cette molécule soit une molécule élémentaire ou formée d'atomes de divers éléments; de cette fixation résulte un hydrate de métal, d'acide ou de peroxyde, suivant la nature du corps que l'on fait agir sur le peroxyde d'hydrogène.

Hydrates métalliques :
$$\mathrm{Mg + H^2\Theta^2 = H^2Mg\Theta^2}$$
$$\mathrm{Fe + 3H^2\Theta^2 = H^6Fe\Theta^6}$$
$$\mathrm{Al + 3H^2\Theta^2 = H^6Al\Theta^6}$$
$$\mathrm{2Tl^2 + 4H^2\Theta^2 = 2HTlO + H^6Tl\Theta^6} \quad (1)$$

Hydrates d'acides :
$$\mathrm{As^2 + 3H^2\Theta^2 = 2H^3As\Theta^3}$$
$$\mathrm{S\Theta^2 + H^2\Theta^2 = H^2S\Theta^4} \quad (2)$$

Hydrates de peroxydes : $\mathrm{H^2Ba\Theta^2 + H^2\Theta^2 = H^4Ba\Theta^4}$.

Dans l'action du peroxyde d'hydrogène sur les hydrates alcalins, il se forme bien aussi des hydrates de peroxydes, mais ceux-ci se décomposent en eau, hydrate de protoxyde et oxygène, de même que les peroxydes de ces métaux se décomposent au contact de l'eau, action

(1) Comme cet hydrate paraît ne pas exister, il se forme $\mathrm{H^2Tl\Theta^4}$ et $\mathrm{2H^2\Theta}$.

(2) M. Schœnbein envisage cette action comme une réduction de l'eau oxygénée $\mathrm{HO^2 + SO^2 = HO + SO^3}$. — *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 172.

dans laquelle, inversement, il se produit un peu de peroxyde d'hydrogène :

$$2HK[O + 2H^2]O^2 = 2HKO^2 + 2H^2O$$
et
$$2HKO^2 = 2HKO + O^2$$

C'est en raison de cette action qu'on se rend compte de l'instabilité du peroxyde d'hydrogène en présence des alcalis; sa stabilité en présence des acides tient à ce que ceux-ci neutralisent les hydrates basiques qui peuvent se trouver en présence, et non, comme l'admettent plusieurs chimistes, parce que les acides forment une combinaison avec l'eau oxygénée, opinion qui a été surtout émise par M. Schœnbein et par M. Meissner (1).

L'acide carbonique et l'acide borique ne donnent pas de stabilité à l'eau oxygénée (2), parce que les carbonates et borates alcalins ont une réaction alcaline; néanmoins ces sels agissent moins énergiquement que les hydrates correspondants.

Dans toutes les réactions du peroxyde d'hydrogène qui donnent naissance à un hydrate alcalin, comme par exemple, l'action du thallium, de l'iodure, du permanganate et du ferrocyanure de potassium, la décomposition du peroxyde d'hydrogène, que l'on attribuait à une influence catalytique, est due à l'action de cet hydrate. D'autres hydrates et peroxydes métalliques agissent de même en se réduisant et s'oxydant alternativement. Ainsi l'action de l'hydrate thallique sur le peroxyde d'hydrogène résulte en partie d'une réduction, en partie de l'influence de l'hydrate thalleux formé sur le peroxyde d'hydrogène.

L'action de l'hydrate ferrique sur l'eau oxygénée est due certainement à des transformations analogues, c'est-à-dire à une production alternative d'hydrate ferreux et d'hydrate ferrique; les essais que j'ai tentés pour justifier cette manière de voir ne laissent aucun doute à cet égard.

M. Bœttger (3) et M. Fleitmann (4) ont fait voir qu'une dissolution de chlorure de chaux, traitée par certains hydrates ou peroxydes métalliques, donne de l'oxygène; cette solution se comporte donc comme le peroxyde d'hydrogène. Par l'action du peroxyde de cobalt, par

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcii, 85 et 233.
(2) *Gmelin's Handbuch*, 5e édit., t. i, p. 533.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxxiv, p. [illegible].
(4) *Journal für praktische Chemie*, t. xcv, p. 309.

exemple, sur le chlorure de chaux, il y a d'abord formation de protoxyde de cobalt, puis de nouveau formation de peroxyde :

$$CaCl^2[O^2 + 2Co]O^2 = CaCl^2 + 2CoO + 2O^2$$
$$CaCl^2[O^2 + 2Co]O = CaCl^2 + 2CoO^2.$$

Dans l'action du peroxyde d'hydrogène sur le fer et sur les sels de fer, il y a toujours formation de combinaisons ferriques :

$$2\ \mathit{fe}I^2 + 3H^2O^2 = H^6FeO^6 + 2I^2$$
$$6\ \mathit{fe}SO^4 + 3H^2O^2 = H^6Fe^3S^6O^{30}$$
$$6\ \mathit{fe}C^2Az^2S^2 + 3H^2O^2 = H^6FeO^6 + 2FeC^6Az^6S^6$$
$$2\ K^4\mathit{fe}Cy^6 + H^2O^2 = K^6FeCy^{12} + 2HKO$$

Le réactif le plus caractéristique du peroxyde d'oxygène, indiqué par M. Barreswil, est comme on sait l'acide chromique qui donne une combinaison bleue soluble dans l'éther et décomposable en oxyde de chrome et oxygène ; cette combinaison est, d'après M. Barreswil, de l'acide perchromique, formé d'après les équations

$$2\mathit{cr}O^3 + H^2O^2 = \mathit{cr}^2O^7 + H^2O \quad (1)$$
$$\mathit{cr}^2O^7 = CrO^3 + 2O^2$$

M. Aschoff (2) a déterminé les quantités d'oxygène dégagées par l'action du métachromate de potasse sur le peroxyde d'hydrogène; et d'après ses déterminations l'action a lieu suivant les équations

$$2\mathit{cr}O^3 + H^2O^2 = \mathit{cr}^2O^7 + H^2O$$
$$\mathit{cr}^2O^7 + 2H^2O^2 = CrO^3 + 4O^2$$

M. Brodie (3) exprime le résultat final de la réaction par

$$2\mathit{cr}O^3 + 6H^2O^2 = CrO^3 + 6H^2O + 9O$$

mais en faisant observer que, selon toute probabilité, la réaction a plusieurs phases.

Théoriquement, en admettant qu'il se forme de l'hydrate chromique normal, il suffirait de 2 molécules de peroxyde d'hydrogène pour produire la réaction

$$2\mathit{cr}O^3 + 2H^2O^2 = H^4CrO^5 + 5O.$$

(1) $\mathit{cr} = 53$; $Cr = 106$.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXI, p. 401.

(3) *Poggendorff's Annalen*, t. CXX, p. 318.

Je pense qu'il est très-probable que la combinaison bleue soluble dans l'éther prend naissance par l'addition d'une molécule de peroxyde d'hydrogène à deux molécules d'acide chromique, et qu'elle constitue l'acide perchromique proprement dit, et non l'anhydride :

$$2cr\theta^3 + H^2\theta^2 = H^2cr^2\theta^8.$$

Sur l'ozone et l'antozone.

M. Schœnbein, qui, dans toutes les combinaisons chimiques n'envisage que l'oxygène qu'elles renferment et lui attribue toutes les réactions auxquelles elles peuvent donner lieu, admet que cet oxygène, qu'il soit libre ou combiné, peut exister sous trois états différents : comme oxygène négatif actif $\bar{O}$ (*ozone*) ; comme oxygène positif actif $\overset{+}{O}$ (*antozone*) ; comme oxygène ordinaire inactif O, résultant de l'union des deux autres $\bar{O}$ et $\overset{+}{O}$. Il nomme *ozonides* les combinaisons renfermant de l'oxygène négatif actif, et *antozonides* celles qui renferment de l'oxygène positif actif. Ainsi le peroxyde de plomb est un ozonide, $PbO\bar{O}$, et le peroxyde d'hydrogène un antozonide, $HO\overset{+}{O}$; l'acide azotique, que M. Schœnbein considère comme de l'hypoazotate de peroxyde d'hydrogène, renferme ces trois oxygènes :

$$AzO^2 + 2\bar{O} + HO\overset{+}{O}.$$

M. Schœnbein a décrit sous le nom de peroxyde d'hydrogène nitreux (*stickwasserstoff hyperoxyd*) (1) un composé qu'il écrit :

$$AzO^2 + HO^2,$$

composé qui pourrait bien n'être autre chose que l'acide azoteux.

D'après les considérations du même savant, l'oxygène ordinaire est susceptible de polarisation ; certains corps le polarisent positivement, d'autres négativement. De plus, certains corps peuvent transformer l'oxygène positif actif en oxygène négatif, ou inversement. On voit qu'avec cette manière d'interpréter les faits il est difficile d'être pris au dépourvu.

Il y a quelques années déjà, j'ai eu l'occasion de me prononcer contre ces théories ; je fis voir que l'hypothèse des trois oxygènes ne se trouvait pas justifiée, qu'elle n'était pas nécessaire (2) et que toutes les réactions découvertes par M. Schœnbein pouvaient être expliquées

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXI, p. 275.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 121.

comme les autres réactions chimiques. Je me suis prononcé, en outre, contre l'opinion de M. Clausius, qui envisage l'ozone comme résultant de la condensation de 2 atomes d'oxygène.

M. Brodie (1) s'est aussi prononcé contre les interprétations de M. Schœnbein, et a rangé les réactions de l'ozone parmi les réactions chimiques normales; en même temps il réclamait la priorité quant aux vues théoriques sur la polarité des éléments dans une molécule chimique.

Dans le courant de 1855, M. Houzeau (2), en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur le peroxyde de baryum, a obtenu un oxygène très-odorant, paraissant être de l'ozone et auquel il avait alors donné le nom d'*oxygène naissant*. M. Schœnbein revint sur cette réaction en 1861, et considéra l'oxygène dégagé dans cette circonstance comme de l'oxygène positif actif, c'est-à-dire de l'antozone. M. Meissner, dans l'ouvrage déjà cité, dit : « Les observations de M. Weltzien contre les vues de M. Schœnbein s'appuient sur ce que l'existence d'un second oxygène actif, l'antozone, n'est pas prouvée » (3). Il s'agirait donc d'examiner ce qu'il y de fondé dans l'existence de l' antozone. D'après M. Houzeau, l'odeur de *l'oxygène naissant*, quoique rappelant beaucoup celle de l'ozone, en diffère néanmoins; son inhalation produit des suffocations et peut même provoquer des vomissements, ce qui n'a pas lieu pour l'ozone; il compare son odeur et sa saveur à celles du homard. Son oxygène naissant décolore rapidement le tournesol, oxyde les métaux, notamment l'argent, transforme l'ammoniaque en azotate, n'enflamme pas l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, décompose l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté, et enlève même l'hydrogène à l'acide chlorhydrique; enfin, sous l'influence de la lumière ou d'une température de 75°, il se transforme en oxygène ordinaire.

D'après M. Schœnbein, l'antozone décompose l'iodure de potassium; suivant M. Meissner, au contraire, cette décomposition n'a pas lieu, et ce dernier savant se sert même de l'iodure de potassium pour séparer l'antozone de l'ozone. Voici comment il cherche à expliquer cette divergence d'opinion entre M. Schœnbein et lui : « On pourrait admettre que l'antozone n'agit pas aussi énergiquement que l'ozone sur

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXX, p. 294.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 129.

(3) *Loc. cit.*, p. 176.

(4) *Loc. cit.*, p. 114.

l'iodure de potassium, et que c'est en raison de cette différence, et peut-être aussi à cause de la présence d'une forte quantité d'ozone, qu'en faisant passer un courant d'air électrisé dans une solution d'iodure de potassium, il n'y a que fort peu d'antozone retenu par ce sel. » M. Meissner ajoute néanmoins que cette explication ne le satisfait *pas complétement* (1).

Dans le traité de chimie de Graham-Otto (2), on cherche également à expliquer cette contradiction en disant que l'antozone ne peut provoquer les réactions de l'ozone qu'à la condition d'avoir été, par un moyen ou par un autre, transformé préalablement en ozone, et ici l'agent de cette transformation est évidemment l'acide iodhydrique déplacé de l'iodure de potassium par l'acide que l'on fait intervenir. On trouve d'autres contradictions dans le même ouvrage; ainsi, p. 179: « On ne peut pas concevoir un mélange d'ozone et d'antozone; » puis, p. 181 : «les réactions de l'ozone ne sont pas notablement empêchées par la présence de l'ozone, si même elles le sont. »

Suivant M. Schœnbein, l'ozone et l'antozone sont polarisés négativement; suivant M. Meissner, une lame métallique placée dans l'antozone ne se charge pas d'électricité. Il n'a pu constater d'état électrique ni dans l'ozone ni dans l'antozone (3).

Les fumées blanches qui se forment au-dessus du phosphore exposé à l'air sont constituées par de l'antozone, d'après M. Meissner (4); par de l'azotite d'ammoniaque, suivant M. Schœnbein; M. Meissner va jusqu'à dire « qu'il est évident que ces fumées *ne peuvent pas* être formées par de l'azotite d'ammoniaque » (5).

Toutes ces divergences étant constatées, je demanderai : Quel est l'aspect de l'antozone et comment se comporte-t-il?

On donne comme caractères de ce coprs : 1° de se combiner à l'eau pour former du peroxyde d'hydrogène;

2° De former un nuage blanc au contact de ce dernier composé.

Quant à la formation du peroxyde d'hydrogène, voici ce qui se passe : on remarque des différences dans la manière dont certains peroxydes se comportent : ainsi le peroxyde de barium se comporte avec l'eau d'une manière différente des peroxydes de manganèse ou

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LVII, p. 115.
(2) 4e édit., t. II, p. 177.
(3) *Loc. cit.*, p. 187.
(4) *Loc. cit.*, p. 234.
(5) *Loc. cit.*, p. 239.

de plomb. Au lieu d'attribuer cette différence à la nature du métal lui-même, on préfère avoir recours à des hypothèses, admettre que cette différence est due à la nature de l'oxygène combiné, et *supposer* que les peroxydes de baryum et d'hydrogène renferment de l'antozone; d'après cela, si dans une réaction on remarque la formation du peroxyde d'hydrogène, on suppose qu'il préexistait de l'antozone dans l'un des corps réagissants, et que cet antozone, s'unissant à l'eau, a produit du peroxyde d'hydrogène. M. Meissner (1) explique ainsi ce qui ce passe dans l'électrolyse de l'eau, puisqu'il dit : « En même temps que l'ozone, il se produit aussi de l'antozone, sinon à l'état de liberté, du moins combiné à l'eau, ce qui revient au même. »

L'*oxygène naissant* de M. Houzeau, dégagé du peroxyde de baryum par l'acide sulfurique, est, dit-on, de l'antozone. Pourquoi ? Parce que, dit M. Meissner (2), le liquide renferme du peroxyde d'hydrogène ; et pourtant nous obtenons ce corps par l'action des acides sur le peroxyde de baryum, et nous aurions bien plus lieu de nous étonner s'il ne s'en produisait *pas du tout* dans cette réaction, car une petite partie au moins doit échapper à la décomposition produite sous l'influence de la température. Quant à la propriété que possède l'antozone de produire des fumées au contact de la vapeur d'eau (3), on trouve dans le mémoire de MM. Meissner le passage suivant, qui doit aussi expliquer la formation de l'ozone et de l'antozone dans l'action du phosphore sur l'air, et l'action de l'antozone sur l'eau :

« Le phosphore produit dans l'oxygène ambiant de l'ozone et de l'antozone ; il polarise l'oxygène neutre, et agit par conséquent sur l'oxygène comme un corps chargé d'électricité. Le phosphore s'empare de l'ozone produit pour former de l'acide phosphoreux, tandis que l'antozone resté libre s'unit à l'eau pour produire du peroxyde d'hydrogène, en formant avec la vapeur d'eau les fumées qui apparaissent au-dessus du liquide. »

M. Meissner désigne l'antozone sous le nom d'*atmizone*, à cause des fumées blanches qu'il forme, et il se sert du mot allemand *abklingen* pour exprimer que l'*atmizone* perd peu à peu de son énergie et finit par se transformer en oxygène ordinaire (5).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LXII, p. 192.
(2) *Loc. cit.*, p. 115.
(3) *Loc. cit.*, p. 221.
(4) *Loc. cit.*, p. 256.
(5) *Loc. cit.*, p. 137.

Je cite encore le passage suivant, pour compléter cet aperçu des vues de M. Meissner (1) : « Lorsque l'atmizone s'unit à l'eau pour former du peroxyde d'hydrogène, il forme une combinaison plus intime que lorsqu'il s'unit à la vapeur d'eau pour former les fumées blanches qui le caractérisent; dans le premier cas, il forme une combinaison chimique proprement dite; dans le second cas, il n'en est pas ainsi : les fumées ne sont dues qu'à une condensation de la vapeur d'eau à la surface des molécules d'atmizone, phénomène qui se produit encore dans l'union d'autres corps et qui n'est qu'un état passager avant d'arriver à une combinaison chimique. Lorsque l'atmizone forme du peroxyde d'hydrogène, on peut dire qu'il est absorbé par les molécules liquides de l'eau; lorsqu'il forme des nuages avec la vapeur d'eau, l'eau est au contraire constituée par un agrégat de molécules à l'état de vapeur, et absorbe alors l'atmizone dans un état tout particulier. »

Et plus loin : « L'intensité des fumées d'atmizone peut varier par la manière plus ou moins intime avec laquelle l'eau est unie à l'atmizone. Je ne crois pas que lorsque l'atmizone forme des fumées blanches il soit toujours combiné moins énergiquement à l'eau que lorsqu'il forme du peroxyde d'hydrogène. Lorsque ce dernier se forme, la force qui unit l'eau à l'atmizone est constante, tandis qu'elle est peut-être plus ou moins grande dans la production des fumées blanches, et celles-ci sont alors plus denses, plus homogènes, plus épaisses et plus stables, ou bien plus vagues et moins stables. »

Les chimistes savent qu'il résulte bien souvent, d'un dégagement tumultueux de gaz, une production de fumées, sans qu'il puisse être question d'antozone; il est à remarquer que l'oxygène odorant dégagé par la méthode de M. Houzeau, et qui, d'après MM. Schœnbein et Meissner, est de l'antozone, se produit en présence de l'acide sulfurique concentré; il est donc sec et ne devrait, en conséquence, produire *aucune* fumée.

Préparation de l'ozone et circonstances de sa production. — M. Houzeau ayant obtenu l'ozone en faisant réagir l'acide sulfurique sur le peroxyde de baryum, on pouvait supposer que cet ozone se produirait aussi par l'action de l'acide chlorhydrique. M. Brodie (2) a étudié l'action du peroxyde de baryum sur l'acide chlorhydrique; il a trouvé que, avec l'acide concentré, il se produit du chlore et une solution étendue de peroxyde d'hydrogène, et que, pour un certain degré de concentration,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LXII, p. 98 et 99.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXX, p. 321.

les deux réactions ont lieu simultanément. Il pense que cette action a lieu suivant une certaine loi et, d'après le résultat de ses expériences, il a construit une courbe de décomposition de l'acide chlorhydrique. Les réactions qui peuvent se produire sont exprimées par les équations suivantes :

$$BaO^2 + 4HCl = BaCl^2 + 2H^2O + Cl^2.$$
$$BaO^2 + 2Cl^2 = BaCl^2 + O.$$

et enfin $3BaO^2 + 8HCl = 3BaCl^2 + 4H^2O + Cl^2 + O^2.$

J'ai fait réagir du gaz acide chlorhydrique sec sur du peroxyde de baryum contenu dans un tube; le peroxyde s'est échauffé beaucoup et s'est recouvert d'une croûte de chlorure de baryum qui a empêché l'attaque d'aller plus loin. J'ai donc fait réagir l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de baryum pulvérisé, mélangé de sable et renfermé dans un ballon. Dans deux cas, j'ai obtenu, outre de l'oxygène et du chlore, de l'ozone reconnaissable à son odeur, et le ballon, renfermant le résidu de la réaction, a conservé cette odeur pendant plusieurs jours. Dans la plupart des cas, il ne s'est pas produit d'ozone, mais seulement de l'oxygène et du chlore, mélangés probablement d'acide hypochloreux (?).

Quant à la formation de l'ozone dans l'air, il paraît s'en produire pendant les orages, comme l'ont constaté les expériences de M. Schœnbein; mais je ne crois pas que sa présence puisse être durable. Pour constater cette présence, la réaction sur l'iodure de potassium est insuffisante et l'oxydation de l'argent peut seule être regardée comme une preuve certaine.

Dans un mémoire publié en 1860, j'ai émis, contrairement aux vues de M. Clausius, l'idée que l'ozone est de l'oxygène formé de deux atomes. Depuis ce temps, des expériences d'une grande valeur, dues à MM. de Babo, Claus (1), Soret (2) ont été faites sur l'ozone, et notamment sur sa densité. Ces savants se sont prononcés dans le même sens que moi, c'est-à-dire qu'ils regardent l'ozone comme de l'oxygène plus dense que l'oxygène ordinaire; seulement M. Soret, considérant l'ozone comme une molécule formée de trois atomes d'oxygène, l'a nommé *bioxyde d'oxygène*.

Voici comment M. Clausius (3) s'exprime à ce sujet : « M. de Babo se rallie à une opinion émise précédemment par M. Weltzien et qui est

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplém. II, p. 265.

(2) *Bibliothèque universelle de Genève* et *Revue suisse*, sept. 1863.

(3) *Poggendorff's Annalen* t. CXXI, p. 262.

opposée à mes interprétations, en ce sens qu'elle consiste à envisager l'oxygène ordinaire comme formé d'atomes simples, et l'ozone comme constitué par des molécules diatomiques, et il promet un nouveau mémoire pour donner les preuves de cette opinion.

Ceci est une erreur, car dans mon mémoire il n'est pas un mot qui puisse être interprété dans ce sens; quant aux preuves à l'appui de mon opinion, je les ai données : c'est la grande activité de l'ozone, notamment à l'égard de l'argent, et sa décomposition par la chaleur.

Dans ces derniers temps, M. Soret (1) a publié de nouvelles recherches sur la densité de l'ozone, dans lesquelles, s'appuyant sur le pouvoir absorbant des essences de térébenthine et de cannelle, il arrive a ce résultat que la densité de l'ozone est une fois et demie celle de l'oxygène : la formule de l'ozone serait alors Θ^3. M. Odling (2), s'appuyant sur les travaux de M. Andrews, arrive à la même conclusion.

Dans tous les cas, ce qui paraît acquis maintenant, *c'est que l'ozone est de l'oxygène condensé.*

Sur les substances colorantes des fluorines,
par **M. G. WYROUBOFF** (de Moscou).

Il y a dans la nature un assez grand nombre de minéraux dont la couleur est quelquefois très-intense et qui se décolorent complétement lorsqu'on les chauffe à une certaine température. La cause de ce phénomène, observé depuis longtemps pour les nombreuses variétés de fluorine, est loin d'être bien connue, et m'a semblé offrir un intérêt assez grand pour devenir l'objet d'une étude spéciale. Cette première note n'est que le commencement d'une série de recherches entreprises dans cette voie.

Kenngott est le premier qui ait essayé d'étudier d'une manière plus précise le phénomène de la décoloration. Il a constaté, sur 7 variétés de fluorine, qu'elles perdent toutes en poids par la calcination, et la perte est comprise entre les limites de 0,021 et 0,25 pour 100. Les soins qu'il a pris pour éviter les projections de petits fragments mettent hors de doute ce fait, que la majeure partie des fluorines contient une substance qui se détruit sous l'influence de la calcination, mais il restait à savoir quelle était cette substance. Kenngott ne l'a pas cherchée; il s'est contenté de supposer que c'était une petite quantité de fluor libre qui se dégageait, se fondant sur cette remarque que les

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 941.

(2) *Manual of Chemistry*. Londres 1861, t. I, p. 94.

minéraux qui, comme l'apatite, renferment du fluor ont aussi des colorations très-variées.

Il y a plus de données positives dans un travail de Schaffhäutl (1), bien antérieur à la notice de Kenngott, mais toutes ces données se rapportent à une seule variété de fluorine, à celle de Welsendorf, connue maintenant sous le nom d'*antozonée*. M. Schaffhäutl a voulu expliquer l'odeur particulière que dégage cette fluorine et qui l'a fait appeler *puante* par les ouvriers (*Stinkfluss*), en y admettant l'existence de l'acide hypochloreux. Je crois devoir analyser avec quelques détails la note, d'ailleurs très-courte, de Schaffhäutl, car, on le verra plus loin, je suis complétement en désaccord avec les résultats qu'il a obtenus. Il a chauffé la fluorine, finement pulvérisée, avec de l'eau distillée, et après avoir filtré le liquide, il y a constaté la présence du chlore. Le même phénomène a lieu lorsqu'on chauffe la poudre dans une solution de carbonate de potasse (c'est même de cette manière qu'il a dosé le chlore). En calcinant le minéral dans une cornue, il a vu se former dans le col un sublimé qu'il a reconnu (il ne dit pas de quelle manière) être du chlorhydrate d'ammoniaque. Pour reconnaître la présence du chlore, il a chauffé la fluorine dans une solution de carbonate de potasse et a fait passer le gaz dans un appareil de Liebig. L'oxygène était calculé d'après la quantité nécessaire pour former de l'acide hypochloreux avec le chlore trouvé. Voici les nombres qu'il donne :

ClO	0,0869	sur 100
Az	0,0207	
H	0,0058	
C	0,0365	
	0,1499	

La perte de poids trouvée (moyenne de 6 pesées) a été de 0,114. Ces résultats ne méritent pas une grande confiance, car les méthodes que Shaffhäutl a employées sont trop grossières pour des recherches aussi délicates. D'ailleurs M. Schrötter, qui, le premier, a indiqué l'ozone dans cette fluorine (2), a démontré qu'il ne s'y trouvait pas de chlore à l'état de combinaison volatile. Il devient donc évident que le sublimé de sel ammoniac n'est que le résultat de quelque erreur et que tous les éléments qui ont été calculés en conséquence ne sont pas exacts.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLV, p. 345.

(2) *Bulletin de l'Académie de Vienne*, 1860, t. XLI, p. 727.

C'est ce qui m'a déterminé à commencer mes recherches par cette variété de fluorine, si curieuse sous plus d'un rapport. Avant de présenter le résultat de mes analyses, je crois utile de dire quelques mots des méthodes que j'ai employées.

Il était important avant tout d'avoir des nombres exacts pour la perte de poids par la calcination. Le fluorine de Welsendorf se décolore complétement, au bout d'un certain temps, à une température de 370° C. (La plupart des autres fluorines se décolorent bien avant.) Pour avoir la substance parfaitement sèche, j'ai profité de cette propriété de la matière colorante de ne se décomposer qu'à une température relativement élevée. J'ai chauffé la fluorine à 150°, température à laquelle on peut être sûr de la dessiccation; en effet, le poids devient au bout d'une demi-heure tout à fait constant. J'ai trouvé qu'à cette température 10 gr. de fluorine perdent 0,004. En portant ensuite la température à 370°, on trouve une perte de 0,007. Les deux nombres donnent ensemble, comme on voit, exactement la perte que M. Schaffhäutl attribue exclusivement à la matière colorante (0,0112). Ayant éliminé ainsi une première cause d'erreur, j'ai cherché à en écarter une autre. J'ai remarqué que des morceaux d'une teinte à peu près semblable, pris sur un même bloc de fluorine, offraient des variations très-considérables dans la perte par la calcination, variations qui allaient jusqu'à 4 et 5 milligrammes. M. Schaffhäutl a dû observer la même chose, car il a fait six pesées pour avoir une moyenne. J'ai pensé que de petites quantités de calcaire pouvaient bien être interposées dans les fissures du minéral et produire, en se décomposant par la calcination, une augmentation de perte. L'expérience m'a démontré que cette prévision était fondée; en traitant préalablement la fluorine par un acide faible, la perte s'est ensuite trouvée réduite à 0,002. En prenant ces mêmes précautions pour les autres variétés de fluorines, que j'ai examinées, j'ai trouvé que la perte de poids varie entre les limites très-restreintes de 0,001 à 0,0025.

Une fois ce premier point bien fixé, il s'agissait de trouver la meilleure marche à suivre pour l'analyse. J'avais espéré d'abord trouver un liquide qui pût isoler la substance colorante, mais je m'aperçus bientôt qu'un pareil liquide n'existait pas; tout ce qui détruit la couleur détruit en même temps le minéral lui-même. Il fallait donc recourir à une méthode quelconque d'analyse organique, et voici celle à laquelle je me suis définitivement arrêté. La fluorine pulvérisée était introduite dans une cornue tubulée de moyenne grandeur, dont le col effilé se rendait dans un tube, de 20 à 25 centimètres de long, rem-

pli d'oxyde de cuivre; l'autre bout du tube communiquait avec un appareil à chlorure de calcium et un appareil à potasse. Dans la tubulure de la cornue passait un tube qui descendait presque à la surface de la fluorine et par lequel arrivait un courant d'oxygène. L'oxygène, avant d'arriver dans la cornue, traversait une série d'appareils qui le débarrassaient de l'humidité et de l'acide carbonique qu'il pouvait contenir. Je me suis d'ailleurs assuré directement de sa pureté en mettant avant la cornue un appareil à chlorure de calcium et un appareil à potasse, dont le poids ne variait pas. La plus grande difficulté consistait à sécher la matière à analyser, car les quantités considérables qu'il fallait en prendre ne permettaient pas de les peser à la balance de précision. Je me suis contenté de chauffer la poudre dans une grande capsule à 150° ou 160°, jusqu'à ce qu'une plaque de verre polie tenue au-dessus de la capsule ne montrât plus traces d'humidité; par précaution, du reste, je chauffais ensuite pendant une heure encore. Par ce moyen on peut être sûr d'avoir la fluorine aussi sèche que possible. Pour plus d'exactitude je divisais l'analyse en deux parties. Je dosais le carbone dans le minéral lavé à l'acide, et l'hydrogène dans la fluorine non lavée, et cela parce que j'ai remarqué qu'il était extrêmement difficile, en opérant sur de grandes quantités, de débarrasser complétement la poudre des dernières traces d'acide chlorhydrique, qui pouvait ainsi naturellement influer sur l'exactitude des résultats. Pour chaque variété j'ai fait deux analyses dont je donne ici la moyenne.

Voici quelles sont les fluorines que j'ai examinées :

I. *Fluorine violette de Welsendorf* (*antozonée*). — Elle se trouve, d'après ce que dit M. Gimbel dans un grand mémoire relatif à son gisement (1), dans un filon au milieu d'un granite et associée à du quartz et à du sulfate de baryte. Elle se présente en masses clivables, de couleur violette, quelquefois tellement foncée qu'elle paraît noire; on rencontre du reste souvent des cristaux, mais il est rare qu'ils atteignent une dimension considérable. Au milieu de la masse violette se trouvent souvent des couches minces de fluorine complétement incolore ou légèrement rougeâtre. Ce qu'il y a de plus curieux dans la fluorine de Welsendorf, c'est son odeur, attribuée d'abord, comme nous l'avons vu, au chlore et ensuite à l'ozone. M. Schrœtter assure en avoir trouvé 0,02 p. %. Cette singulière coïncidence avec le chiffre que j'ai trouvé pour la perte de poids pourrait faire supposer que cette perte est

(1) *Bulletin de l'Académie de Munich*, 1863.

due uniquement à un dégagement d'ozone, d'autant plus que M. Schrœtter affirme que l'ozone n'abandonne le minéral qu'à la température à laquelle celui-ci se décolore. Mais cette supposition est complétement démentie par l'expérience. En effet, on sait que tous les morceaux ne sentent pas également fort et qu'il y en a beaucoup qui n'ont pas d'odeur, et pourtant j'ai trouvé dans tous une perte de poids absolument identique.

D'un autre côté, on peut remarquer que ce sont précisément les morceaux les plus odorants qui possèdent une coloration intense passant généralement au noir. De là, on pourrait déjà conclure que l'odeur provient de la matière colorante elle-même. Le fait que la perte de poids reste la même dans les parties plus ou moins foncées n'a rien qui puisse nous étonner, car les quantités de la matière colorante sont tellement petites que de légères variations ne sont pas appréciables avec nos moyens d'investigation, et la meilleure preuve, c'est que dans toutes les fluorines que j'ai examinées et dans lesquelles les teintes étaient très-variables, la perte ne variait qu'entre 0,01 et 0,025 p. $^0/_0$.

Mais l'identité des causes produisant la coloration et l'odeur n'était qu'une supposition; il s'agissait de la démontrer. Pour cela, j'ai vérifié une à une toutes les expériences que M. Schrœtter cite à l'appui de l'existence de l'ozone. Voici quelles sont celles qu'il considère comme les plus concluantes :

La fluorine pulvérisée en présence de l'empois ioduré le colore (c'est en le décolorant par une solution titrée d'hyposulfite de soude qu'il a dosé l'ozone); pulvérisée en présence d'une solution d'un iodure ou d'un bromure, elle élimine l'iode ou le brome. En pulvérisant la fluorine sous l'eau, cette eau acquiert l'odeur de l'ozone, mais les réactifs n'y constatent pas sa présence. En pulvérisant le minéral avec du chlorure de sodium, on sent l'odeur du chlore, et en recouvrant le mortier avec une plaque de verre sur laquelle on a préalablement mis quelques gouttes d'azotate d'argent, on voit se former un précipité blanc. En chauffant la fluorine dans un tube, on constate dans les gaz qui se dégagent la présence de l'ozone, au moyen du papier ioduré amidonné, pendant tout le temps que le minéral reste coloré; enfin, en faisant passer les produits de la calcination sur des morceaux de porcelaine maintenus au rouge, on ne voit plus le papier réactif se colorer en bleu, ce qui doit arriver, l'oxygène passant à l'état inactif.

A toutes ces expériences, en apparence si concluantes, vient s'ajouter

l'observation de M. Schœnbein (1) qu'en pulvérisant le minéral sous l'eau il se formait de l'eau oxygénée. Il conclut de là que ce n'est pas l'ozone, mais bien l'antozone qui existe dans la fluorine, et il fonde sur ce fait une théorie pour expliquer la relation qui existe entre l'odeur et la matière colorante. D'après ce savant, l'oxygène de l'air oxydant la substance organique colorante, s'est dédoublé comme dans l'oxydation lente de phosphore. L'ozone ($\bar{O}$) s'est combiné au pigment pour en former les diverses teintes, l'antozone ($\overset{+}{O}$) mis en liberté a été hermétiquement renfermé dans la masse de la fluorine.

Les expériences de M. Schœnbein ont été confirmées par M. Meissner, qui, dans son remarquable ouvrage sur l'oxygène (2), a ajouté quelques faits nouveaux sur la fluorine de Welsendorff. On sait, d'après les recherches de M. Schœnbein, que l'eau oxygénée n'agit pas sur l'iodure de potassium, qu'il faut, pour que la décomposition ait lieu, la présence d'un corps *prédisposant*. Parmi ces corps le sulfate de protoxyde de fer doit surtout être cité. Or, M. Meissner a remarqué que l'eau dans laquelle on avait pulvérisé la fluorine antozonée jouissait de la propriété de colorer au bout d'un certain temps la solution iodurée amidonnée. Pour expliquer cette anomalie, il admet dans la fluorine, outre l'ozone, l'existence d'un corps jouant le rôle du protosulfate de fer. Il tâche de justifier cette hypothèse en faisant l'expérience suivante : Il évapore à sec l'eau qui a été au contact de la fluorine (ce qui naturellement détruit l'eau oxygénée) et obtient un résidu à peine visible. En redissolvant le résidu, il constate qu'il agit, à l'égard de l'eau oxygénée pure, absolument comme le protosulfate de fer. Mais quel est ce corps qui exerce son action à des doses infinitésimales ? C'est à quoi M. Meissner ne peut répondre; il assure seulement que ce n'est pas du fer, car il n'en a pas trouvé. M. Meissner a cherché vainement l'ozone dans d'autres fluorines qui répandent une forte odeur analogue à celle de la fluorine de Welsendorff, et notamment dans celle d'Ivikaet, au Groenland.

Voyons maintenant jusqu'à quel point toutes ces expériences et toutes ces théories résolvent la question. De toutes les expériences de M. Schrœtter, je n'en analyserai que deux, les autres ayant été reproduites d'une manière beaucoup plus rigoureuse par MM. Schœnbein et Meissner. La première est celle qui consiste à dégager le chlore du chlorure de sodium. Elle serait très-concluante, mais je n'ai jamais

(1) *Bulletin de l'Académie de Munich*, 1865, t. II, p. 283.

(2) *Untersuchungen über den Sauerstoff*. Hanovre, 1863.

pu la reproduire; j'ai varié autant que possible les conditions de l'expérience, mais chaque fois que je prenais des précautions suffisantes pour éviter les projections de parcelles de sel, j'obtenais un résultat négatif; d'ailleurs, aucun des auteurs qui, après M. Schrœtter, ont tâché de démontrer la présence de l'ozone dans la fluorine de Welsendorff ne parlent de cette expérience, qui est certes bien plus importante que toutes les autres.

La seconde expérience est relative au dégagement de l'ozone sous l'influence de la calcination. M. Schrœtter affirme qu'en chauffant jusqu'à 310° (température à laquelle la fluorine ne se décolore pas complétement) on sent encore l'odeur; en pulvérisant après le refroidissement, et pendant la calcination, on voit le papier ozonométrique bleuir. Ici nous rencontrons une contradiction étrange avec tout ce que nous connaissons sur l'ozone. On sait en effet qu'à 270° déjà (Andrews) l'ozone se transforme en oxygène inactif; comment se fait-il donc que dans l'expérience de M. Schrœtter il subisse impunément une température supérieure? et n'est-il pas étonnant de voir l'odeur et la couleur disparaître en même temps? Si l'ozone est renfermé hermétiquement dans l'intérieur des moindres particules du minéral, comme on est forcé de l'admettre, pourquoi s'évapore-t-il lorque, par la calcination, le minéral ne se brise qu'en assez gros morceaux? Quant à moi, je n'ai jamais pu constater l'ozone. J'ai employé pour le reconnaître un petit appareil que M. Pisani a décrit l'année passée et qui est fort commode pour reconnaître de petites quantités de gaz ou d'acides volatils renfermés dans la substance à analyser.

Passons maintenant aux expériences de M. Schœnbein et de M. Meissner. Tout se réduit, comme nous l'avons vu, au fait de la coloration du réactif ioduré amidonné par l'addition de l'eau dans laquelle on a pulvérisé la fluorine (1). Mais cette réaction est loin d'être très-concluante, et d'ailleurs elle est loin de se produire toujours; je soutiens positivement qu'il existe des échantillons qui sentent très-fort et qui ne la donnent pas. Je dis que cette réaction n'est pas concluante, car on sait que plusieurs corps, parmi lesquels beaucoup de carbures d'hydrogène, la produisent d'une manière très-nette. Je dirai quelques mots de l'essence de térébenthine, car son action a été particulièrement étudiée, et M. Meissner en parle longuement. La térébenthine, c'est M. Meissner qui nous l'apprend, agit sur l'iodure de potassium absolu-

(1) Il va sans dire que l'iodure de potassium doit être parfaitement exempt d'iodate, ce qui n'est pas facile à obtenir.

ment comme l'eau de la fluorine de Welsendorf, c'est-à-dire qu'elle élimine l'iode sans addition de sulfate de fer. Ici encore, comme dans le cas de la fluorine, M. Meissner tourne la difficulté en faisant une hypothèse et en admettant l'existence d'un corps prédisposant d'une nature particulière. Seulement ici il a été impossible de l'obtenir même sous forme de précipité microscopique. Il me semble que c'est s'aventurer trop loin dans le domaine des spéculations théoriques. Ne vaut-il pas mieux s'arrêter sur le terrain du connu et dire tout simplement que l'eau qui a été en contact avec la fluorine et la térébenthine agit d'une manière toute différente du peroxyde d'hydrogène, que nous préparons par les moyens ordinaires dans nos laboratoires ? La formation de l'eau oxygénée par le contact de l'eau avec certains carbures d'hydrogène est trop peu connue jusqu'à présent pour qu'on puisse en déduire des conclusions certaines en faveur de l'existence d'ozone ou d'antozone libres.

Ce qu'il y a de certain, c'est la similitude d'action de la fluorine et de l'essence de térébenthine sur l'iodure, et cela seul parlerait contre l'opinion qui veut voir l'antozone, à l'état de liberté, renfermé seulement mécaniquement dans la masse du minéral.

J'ai cru que pour résoudre définitivement la question il fallait s'y prendre d'une autre manière. Voici une expérience que je crois concluante : Je concasse la fluorine en petits fragments et je m'assure, en en pulvérisant une portion, qu'ils répandent une forte odeur; je les enferme ensuite dans un ballon, je verse par dessus de l'éther que je laisse en contact avec le minéral pendant 24 heures. Si la substance contenait de l'antozone, comme le veulent MM. Schrœtter, Schœnbein et Gimbel, et si cet antozone est renfermé hermétiquement dans les plus petits fragments, il est évident que l'éther ne produira aucun effet; si, au contraire, comme je le pense, l'odeur provient d'un carbure d'hydrogène infiltré dans les fissures des gros blocs (ce qui fait que près de ces fissures l'aspect est plus gras et le minéral généralement moins dur), alors l'éther, dissolvant le carbure, détruira en même temps l'odeur.

L'expérience m'a donné raison : la fluorine, débarrasée de l'éther par plusieurs lavages à l'alcool, ne présentait plus à la trituration trace de son odeur caractéristique. L'éther avec lequel le minéral avait été en contact, évaporé sur un verre de montre, laissait un résidu assez appréciable. Il va sans dire que je m'étais assuré préalablement que l'éther que j'employais était parfaitement pur.

S'il s'agissait maintenant d'expliquer la présence de ce carbure

d'hydrogène, on pourrait faire une hypothèse qui serait plus simple que celle de M. Schœnbein. On a remarqué que les parties qui sentent le plus se trouvent toujours à proximité des parois granitiques du filon qui contient la fluorine. Rien ne s'oppose à admettre que le granit, au moment où la fluorine était en voie de formation, avait encore une température assez élevée pour opérer une transformation de la matière organique colorante, qui n'est aussi qu'un carbure d'hydrogène. Mais de quelle manière s'est formée la matière colorante elle-même? C'est ce que je crois très-difficile d'expliquer dans l'état actuel de nos connaissances. Tout ce qu'on peut dire, c'est que, selon toutes les probabilités, les couleurs variées des fluorines ont un mode de formation semblable, car nous voyons souvent sur un même cristal plusieurs couleurs disposées quelquefois très-irrégulièrement, quelquefois, au contraire, avec une certaine régularité. Kenngott a cité un grand nombre de faits de ce genre (1).

Voici maintenant le résultat de l'analyse (2) :

CO^2	0,066	d'où	C	0,0170
HO	0,035		H	0,0038
				0,0208
	Perte de poids trouvée			0,020
	Différence			0,0008

En calcinant 100 grammes de fluorine avec de la chaux sodée, je n'ai trouvé que 0,0009 d'azote, quantité tout à fait insignifiante et qu'on peut attribuer à la présence de quelque impureté dans la chaux sodée.

Le chlore a été dosé en dissolvant 5 grammes de fluorine dans l'acide azotique faible. J'ai trouvé :

AgCl 0,017 par conséquent (pour 1 gr.) Cl 0,001

Dans la fluorine déjà calcinée et complétement décolorée :

AgCl 0,010 par conséquent (pour 1 gr.) Cl 0,0071,

ce qui démontre clairement que le chlore s'y trouve à l'état de combinaison non volatile et difficilement décomposable. D'après cela on comprend que M. Schaffhäutl ait pu trouver un peu de chlore en faisant bouillir la fluorine dans une solution de carbonate de potasse, qui en dissout un peu ; mais ce qui reste inexplicable, c'est qu'il l'ait trouvé sous forme de sublimé.

(1) *Bulletin de l'Académie de Vienne*, 1853, t. XI, p. 607.

(2) Toutes les analyses ont été faites sur 100 grammes.

Pour être sûr qu'aucun oxyde métallique ne colorait la fluorine, j'en ai fait l'analyse inorganique, mais je n'ai trouvé que (1) :

Al^2O^3	0,0180
Fe^2O^3	0,0032
FeO	0,0025

On voit que ces quantités sont tout à fait insuffisantes pour expliquer la coloration intense de la fluorine de Welsendorff, sans même avoir égard au phénomène de la décoloration par l'élévation de température.

Pour être plus sûr du fait, j'ai analysé séparément les parties d'un blanc-rougeâtre qui forment de petites couches dans la masse de la fluorine, et j'y ai trouvé absolument la même quantité de fer.

La phosphorescence est très-intense dans la fluorine de Welsendorff, mais elle cesse immédiatement après la décoloration, comme dans toutes les fluorines, du reste.

Il faut en conclure, nécessairement, que le phénomène dépend uniquement de la matière organique. Je considère comme tout à fait erronée l'opinion de Miller, qui assure qu'une fluorine phosphorescente, dissoute dans l'acide chlorhydrique et précipitée par l'ammoniaque, conserve la propriété d'être lumineuse par l'élévation de la température; je n'ai jamais pu réussir à répéter cette expérience. Mais en quoi consiste la cause de la phosphorescence? C'est ce qu'il est impossible d'affirmer; on peut dire seulement que ce n'est pas un phénomène de combustion, car les fluorines sont parfaitement phosphorescentes dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique. Je regrette beaucoup de n'avoir pas eu à ma disposition les variétés de Sibérie et d'Amérique qui portent le nom de *chlorophanes* et qui jouissent de la propriété d'être lumineuses par insolation; il serait intéressant de voir jusqu'à quel point la phosphorescence est en relation avec la matière colorante, d'autant plus que Kenngott n'y a trouvé qu'une perte de poids extrêmement petite. Je crois que, dans la phosphorescence des fluorines, il y a un phénomène complexe qui ne peut pas être ramené à une même cause.

II. *Fluorine dichroïque du Cumberland.* — J'ai eu 2 gros cubes (près de 150 grammes) de cette jolie variété, dans laquelle le phénomène de dichroïsme est si apparent. Les cristaux sont bleus par réflexion et verts par transparence. Il est incontestable que le dichroïsme tient uniquement à la présence de la matière organique. Senarmont a

(1) Pour ces analyses j'ai toujours pris 5 grammes

montré, depuis longtemps déjà, qu'on peut la produire artificiellement en faisant cristalliser des sels dans des solutions colorées par des substances qui n'agissent pas chimiquement sur ces sels.

La fluorine dichroïque est fortement phosphorescente; la lumière est violette. Ce phénomène se produit à une température bien inférieure à celle qu'exige la fluorine du Welsendorff, ce qui tient à ce que la fluorine de Cumberland se décolore aussi bien plus facilement.

L'analyse a donné :

CO^2	0,0339	d'où	C	0,009
HO	0,0210		H	0,002
				0,011
	Perte trouvée			0,010
	Différence			0,001

Fe^2O^3 (pour 1 gramme) 0,0031

III. *Fluorine jaune de Durham.* — Cette variété, comme la précédente, se trouve dans des cavités du calcaire carbonifère, dans le voisinage de ce curieux minéral auquel on a donné le nom d'*élatérite*. Pour moi, il est incontestable que c'est à ce carbure d'hydrogène qu'il faut attribuer toutes les couleurs variées des fluorines du Cumberland. L'échantillon que j'ai analysé était formé de gros cubes, sur lesquels se trouvaient de tout petits cristaux de pyrite. Cette fluorine est très-faiblement phosphorescente, elle donne une lumière jaune-verdâtre, se décolore plus facilement encore que la variété précédente; aussi ne voit-on la phosphorescence qu'au moment où l'on projette la poudre sur un corps chauffé.

L'analyse a donné :

CO^2	0,028	d'où	C	0,0076
HO	0,020		H	0,0022
				0,0098
	Perte trouvée			0,010
	Différence			0,0002

De plus :

Fe^2O^3 0gr,0082 (pour 1 gramme).

Comme il y avait une grande quantité de cristaux de pyrite, il est possible que, malgré le soin que j'ai mis à les trier, la proportion de Fe^2O^3 soit un peu trop grande.

IV. *Fluorine violette de Schneeberg.* — J'ai eu à ma disposition un gros cube, dont la coloration était très-inégale. En cassant le cristal

on apercevait des zones presque complétement incolores. Il était faiblement dichroïque (bleuâtre par réflexion, rougeâtre par transparence). Je remarquerai ici en passant que le phénomène du dichroïsme n'est pas rare dans les fluorines, seulement il n'est jamais aussi accusé que dans la variété du Cumberland. Phosphorescence faible, lumière violette. Ce qui est remarquable, c'est la décrépitation extrêmement vive qui se produit par la calcination.

J'ai pris pour l'analyse 150 grammes :

CO^2	0,053	d'où	C	0,0144
HO	0,035		H	0,0038
				0,0182
	Perte			0,0300
	Différence			0,118

Une différence aussi notable provient probablement de deux causes. D'abord de la difficulté d'avoir exactement la perte de poids, les projections se faisant avec une grande force; la preuve, c'est que dans une série de pesées j'ai eu des différences très-notables (le chiffre que je donne est la moyenne de 6 pesées). En second lieu, il faut tenir compte de la grande inégalité dans la répartition de la substance colorante.

J'ai trouvé outre la substance organique :

Fe^2O^3 0gr,0065 (pour 1 gramme).

V. *Fluorine verte du Beaujolais.* — C'est la fluorine ordinaire du commerce. Elle est en masse clivable de couleur vert-pomme. Phosphorescence intense, lumière violette.

L'analyse a été faite sur 150 grammes :

CO^2	0,023	d'où	C	0,0095
HO	0,033		H	0,0025
				0,0120
	Perte trouvée			0,0150
	Différence			0,003

De plus :

Fe^2O^3 0gr,0065 (pour 1 gramme).

VI. *Fluorine bleue de Lichtenberg.* — En masses compactes, sans traces de clivage. Elle se divise par le choc en couches assez minces. La couleur de ces couches est tantôt plus, tantôt moins foncée, ce qui donne à la substance un aspect rubané, complétement opaque. Phosphorence faible, lumière verte.

L'analyse a donné :

CO^2	0,054	d'où	C	0,0147
HO	0,025		H	0,0027
				0,0174
	Perte			0,0200
	Différence			0,0026

De plus :

Fe^2O^3	0,002	pour 1 gramme.
FeO	0,0015	

VII. *Fluorine compacte d'Andreasberg* (en Saxe). — Cette variété est très-remarquable sous plus d'un rapport. Toute trace de cristallisation a disparu ; on ne peut même plus diviser la masse par couches. Elle constitue une roche, qu'on a toujours citée pour démontrer l'origine ignée des fluorines. L'aspect extérieur de la fluorine d'Andreasberg rappelle beaucoup celui des silex pyromaques. Par places, on voit des taches vertes ou rouges, mais la masse est d'un gris sale. Comme les silex, cette fluorine ne se décolore qu'à une température élevée et après une calcination prolongée au contact de l'air. En la dissolvant dans l'acide chlorhydrique on obtient une solution trouble d'un jaune sale. La densité de la fluorine d'Andreasberg est relativement très-élevée, ce qui m'avait fait supposer la présence de beaucoup d'alumine et de silice. Mais il n'en est rien. L'analyse m'a démontré qu'il n'y en a que des traces. Kenngott (1) a trouvé pour la densité minimum des fluorines 3,1547 et au maximum 3,1914 (il a opéré sur 60 variétés); celle d'Andreasberg m'a donné 3,947. La phosphorescence n'existe que pour les parties colorées en vert ou en rouge.

De tous ces faits, il est impossible de ne pas conclure que cette fluorine a subi, pendant ou après sa formation, l'influence d'un puissant agent, probablement du feu, qui a décomposé la substance colorante en laissant comme résidu le charbon. Si cette conclusion est vraie, nous devons trouver une quantité plus considérable de carbone relativement à l'hydrogène.

L'analyse le démontre en effet; elle a donné :

CO^2	0,083	d'où	C	0,0230
HO	0,031		H	0,0034
				0,0264
	Perte trouvée			0,0250
	Différence			0,0014

(1) *Bulletin de l'Académie de Vienne*, t. x, p. 296.

Il faut remarquer que, malgré une calcination très-prolongée dans le courant d'oxygène, il y avait encore des parties qui ne se sont pas complétement décolorées, de sorte que le résultat obtenu ne peut être considéré que comme approximatif.

En fait de parties inorganiques, j'ai trouvé :

Fe^2O^3	0,0065	pour 1 gramme.
FeO	0,007	

VIII. *Fluorine blanche du Cumberland.* En gros cristaux parfaitement transparents. — Par la calcination il n'y a aucune perte de poids, ni carbone, ni hydrogène. Pas de phosphorescence.

L'analyse a donné :

Fe^2O^3	0,0065	pour 1 gramme.
FeO	0,0035	

De tous les faits qui précèdent je crois pouvoir conclure :

1° Que les fluorines sont de formation aqueuse;

2° Que les matières qui les colorent sont divers carbures d'hydrogène, provenant probablement de calcaires bitumineux qui, par leur décomposition, ont donné les matériaux qui ont concouru à la formation de la fluorine;

3° Que l'odeur de la fluorine de Welsendorf est due à la présence d'un carbure d'hydrogène accumulé dans les fissures de la roche.

4° Que la phosphorescence n'est que le résultat de la décomposition de la matière colorante et n'appartient pas au fluorure de calcium lui-même.

En terminant, je crois devoir témoigner ici ma profonde reconnaissance à M. F. Pisani, dans le laboratoire duquel j'ai fait toutes ces recherches, et dont les savants conseils ne m'ont jamais fait défaut, ainsi qu'à M. Saemann, qui a bien voulu mettre à ma disposition la nombreuse série d'échantillons qui ont servi à mes analyses.

Sur les dérivés bromés et chlorés du toluène,

par MM. Ch. LAUTH et Éd. GRIMAUX (1).

Lorsqu'on ajoute peu à peu une molécule de brome à une molécule de toluène, la réaction, vive d'abord, et qui donne lieu à d'abondantes

(1) Ce travail a été présenté à la Société chimique dans la séance du 2 février 1866. L'impression en a été retardée par des circonstances indépendantes de la volonté des auteurs. (*Rédact.*)

vapeurs bromhydriques, ne tarde pas à se ralentir; le mélange étant abandonné à lui-même pendant cinq ou six jours, puis mis en digestion sur du carbonate de potasse, et distillé, on recueille entre 179 et 180° le toluène bromé, C^7H^7Br, déjà signalé par M. Fittig.

Le toluène monobromé est incolore, limpide, d'une odeur faible à froid : ses vapeurs irritent fortement les yeux. Il n'est qu'isomère avec le bromure de benzyle : en effet, il est extrêmement stable, et ne présente aucune des réactions d'un éther bromhydrique ; il ne donne pas naissance avec l'acétate de potasse à l'acétate de benzyle, il ne se combine pas avec l'ammoniaque alcoolique, il distille sans altération sur la potasse fondue. Le toluène étant le méthyle-phényle, l'isomérie du toluène bromé et du bromure de benzyle (encore inconnu), s'explique par la théorie de M. Kekulé, et peut-être représentée par les formules suivantes :

$\text{-}\!\!\!C^6H^4Br\text{-}\!\!\!CH^3$	$\text{-}\!\!\!C^6H^5\text{-}\!\!\!CH^2Br$
Toluène bromé.	Bromure de benzyle.

Lorsqu'on verse très-lentement les premières gouttes de brome dans le toluène, il n'y a pas dégagement de vapeurs bromhydriques, le mélange n'est pas coloré et il se sépare des tables hexagonales d'un composé que nous n'avons pu obtenir en quantité suffisante pour l'analyse. Peut-être ces cristaux résultent-ils de la fixation directe du brome sur le toluène ; si on les dissout dans l'éther, et si l'on agite la solution avec un peu de mercure pour enlever l'excès de brome, ils sont détruits.

De plus après avoir distillé le toluène bromé brut jusqu'à 185°, on obtient un résidu noir, visqueux, irritant les yeux au plus haut degré, et qui au bout de huit à quinze jours se remplit de cristaux en aiguilles. Il est difficile de les purifier de la matière épaisse et visqueuse dont ils sont imprégnés. Nous n'en avons obtenu qu'une quantité trop faible pour en entreprendre l'étude.

Nous avons traité le toluène (une molécule) par deux molécules de brome, dans l'intention de préparer le toluène bibromé. Il se forme un liquide dense, toujours coloré, même après avoir enlevé l'excès de brome. Ce liquide, soumis à la distillation, commence à se décomposer à 187° ; jusqu'à 210° il a dégagé de l'acide bromhydrique, et le résidu noir ne s'est pas solidifié avec le temps.

Nous avons préparé du toluène bichloré suivant les indications de M. Beilstein, et contrairement aux observations de ce chimiste, nous n'avons pu le transformer en hydrure de benzoïle, par l'action de

l'oxyde de mercure; nous n'avons pas été plus heureux avec le toluène bibromé brut.

La théorie de M. Kekulé faisant prévoir trois isomères de la formule $C^7H^6Cl^2$, savoir :

$$\mathrm{C^6H^3Cl^3CH^3} \qquad \mathrm{C^6H^4ClCH^2Cl} \qquad \mathrm{C^6H^5CHCl^2},$$

il est probable que M. Beilstein a eu un mélange renfermant le chlorure

$$\mathrm{C^6H^5CHCl^2},$$

lequel aura donné naissance à de l'hydrure de benzoïle.

Nous continuons ces recherches.

Étude du goudron de marc de pommes. Nouvelle matière colorante jaune, par **M. Gaston TISSANDIER.**

En 1864, MM. Gouverneur, de Butler et Eichelbrenner distillèrent du marc de pomme, résidu des fabriques de cidre, et obtinrent, en faisant passer les produits de la distillation à travers un flacon laveur plein d'eau et à travers une colonne de chaux vive, un gaz combustible doué d'un grand pouvoir éclairant.

Cette découverte eut un assez grand retentissement dans les pays à cidre, et une médaille d'or fut décernée aux inventeurs par le Comice agricole d'Alençon. Depuis ce temps une usine a été construite à Nogent-le-Rotrou, qui, chaque soir, est éclairée au gaz de marc, et tous les jours des appareils portatifs destinés à ce nouveau mode d'éclairage sont installés dans un grand nombre de fabriques.

MM. Gouverneur, de Butler et Eichelbrenner ont bien voulu nous confier le soin d'étudier cette nouvelle branche d'industrie et d'examiner les trois produits obtenus par la distillation du marc, c'est-à-dire, le gaz, le goudron et l'eau servant à purifier le gaz.

Le gaz de marc est presque essentiellement formé d'hydrogène bicarboné mêlé de petites quantités d'acétylène, de vapeurs de benzine, et de traces d'oxyde de carbone.

L'eau qui sert à purifier le gaz renferme des produits empyreumatiques divers et contient une quantité notable d'acide acétique.

Quant au goudron, il a été plus spécialement l'objet de nos recherches, et nous insisterons plus longuement sur les résultats auxquels nous avons été conduit.

Le goudron de marc de pomme est doué d'une odeur particulière, analogue à celle de la fumée de bois; il est jaune, et noircit rapidement au contact de l'air. Sa consistance est épaisse, mais il devient liquide et fluide à la température de 80° centigrades.

Soumis à la distillation, il a fourni divers carbures identiques à ceux que l'on extrait du goudron de houille, et parmi les produits utilisables qu'il contient, nous citerons : la benzine, l'acide phénique, la créosote, des carbures dissolvant le caoutchouc, un brai noir et cassant qui peut être employé par les fabricants de vernis.

Ce brai, distillé sous l'action d'une température plus élevée, donne des huiles paraffinées et une paraffine d'une très-belle qualité; pendant l'opération, des vapeurs ammoniacales se dégagent en grande abondance.

Voici dans quelle proportion on trouve ces diverses matières dans le goudron de marc de pommes :

	Eau	30,5
31 pour 100 d'essence marquant 15° de Cartier	Benzine	15,0
	Acide phénique	8,0
	Créosote	3,0
	Carbures divers, perte, etc.	5,0
Brai à 38,50 p. 100	Huile paraffinée	4,5
	Paraffine	11,0
	Charbon léger	21,0
	Perte	2,0
		100,0

Ces résultats ont été confirmés par une opération faite sur 50 kilogr. de goudron par la Compagnie Parisienne du Gaz.

Lorsqu'on soumet à l'action d'une chaleur modérée le goudron de marc de pommes, mélangé avec son poids environ d'acide azotique ordinaire, on obtient une réaction des plus énergiques; il se dégage des torrents de vapeurs rutilantes, et après une effervescence de 25 à 30 minutes, il se forme un produit pâteux rougeâtre qui surnage un liquide jaune.

Avec l'acide azotique fumant, la réaction est tellement vive que le goudron s'enflamme et que sa carbonisation est complète.

Le liquide jaune, obtenu avec l'acide azotique ordinaire, donne par sa concentration des cristaux d'acide oxalique.

Le produit pâteux se dissout entièrement dans l'alcool, dans l'ammoniaque et, en partie seulement, dans l'eau. Sa solution aqueuse est colorée en jaune foncé, et peut servir à teindre sans addition de mordant la laine et la soie. Suivant la concentration du bain, on obtient toute la gamme du jaune, depuis le jaune-paille jusqu'au jaune-orangé foncé.

Ce jaune est parfaitement fixe; il résiste à l'action des acides et de

l'eau de savon; le bleu de Prusse, ou l'indigo, uni à ce jaune, donne sur soie des nuances vertes du plus remarquable aspect.

Le nouveau jaune a beaucoup de fond, et il sera certainement employé avec avantage dans la confection des couleurs brunes ou noires. Avec addition d'orseille et d'indigo, il donne, entre autres, une belle nuance brune.

La solution du produit pâteux dans l'eau, évaporée à sec à 100°, laisse comme résidu la matière colorante jaune à l'état solide. C'est une poudre amorphe, rougeâtre, entièrement soluble dans l'eau, qu'elle colore à froid. Il nous a été jusqu'ici impossible d'obtenir ce produit à un état de pureté suffisant pour fixer sa composition élémentaire; plusieurs analyses nous ont toutefois démontré qu'il ne renfermait pas d'oxygène; il est formé de carbone, d'azote et d'hydrogène; sa réaction n'est ni acide ni basique. Nous reviendrons plus tard sur cette nouvelle substance.

Ajoutons, toutefois, que l'on peut obtenir un produit analogue avec le goudron de bois et les autres goudrons de marc, et qu'un brevet pris nous réserve le droit exclusif du traitement des goudrons végétaux pour l'obtention de la matière colorante jaune précédemment décrite.

Ce nouveau jaune est, depuis quelques mois, exploité industriellement par M. A. Strauss, fabricant d'extraits secs pour la teinture, et il est livré au commerce sous le nom de *jaune mandarine*. On le fabrique soit à l'état de produit pâteux, soit à l'état d'extrait soluble. Dans le premier cas, la matière pâteuse, emprisonnée dans un sac en toile fermé, est plongée pendant 20 ou 25 minutes dans l'eau bouillante; la matière colorante seule se dissout, et le produit goudronneux insoluble reste dans le filtre en toile; dans le second cas, il suffit de jeter la matière colorante dans l'eau chaude.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Appareil pour la préparation de l'anhydride phosphorique, par M. GRABOSWKI (1).

L'appareil de l'auteur, qui n'est autre que l'appareil classique de Delalande modifié, consiste en un tambour de 40 centim. de hauteur et de 35 centim. environ de diamètre, en fer battu, placé sur un support en bois; la base supérieure de ce tambour est fermée et traversé à son centre par une cheminée large de 2 à 3 centimètres, qu'on peut fermer plus ou moins par un bouchon pendant l'opération. La paroi du tambour porte une tubulure dans laquelle on peut introduire et fixer une cuiller en cuivre fixée à l'extrémité d'une tige de fer. Enfin, la base inférieure du tambour est ouverte et s'applique sur un entonnoir en verre dont le diamètre est de 1 centimètre environ plus grand; il surmonte un flacon dans lequel on recueille l'anhydride phosphorique. Ce flacon avec l'entonnoir peut s'abaisser plus ou moins afin de livrer passage à l'air entre l'entonnoir et le tambour, à mesure que l'air se dépouille d'oxygène. Pour opérer avec cet appareil, on chauffe la cuiller et on y introduit un fragment de phosphore qu'on renouvelle au fur et à mesure, en dégageant la cuiller de la tubulure qui la supporte.

Formation d'acide azoteux par l'ammoniaque, par M. WOEHLER (2).

On sait que l'ammoniaque est décomposée par le permanganate de potasse, avec dégagement de gaz azote; d'après les observations de l'auteur, le dégagement de gaz est toujours faible, et la liqueur décolorée et filtrée renferme de l'azotite de potasse dont la présence se manifeste par un dégagement de vapeurs nitreuses lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 119. Octobre 1865.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 256. Novembre 1865.

Sur le zirconium, par **M. PHIPSON** (1).

L'oxyde de zirconium se réduit aussi facilement que l'acide silicique ou l'acide borique sous l'influence du magnésium. La réaction a lieu au moment de la fusion du magnésium, et l'on obtient le zirconium sous la forme d'une poudre noire. L'acide chlorhydrique dilué dissout toute la magnésie formée. L'auteur a aussi réduit l'acide titanique de la même manière.

Renversement des raies d'absorption dans le spectre de l'erbine, par **M. BAHR** (2).

Lorsqu'on introduit dans la flamme de la lampe de Bunsen un fil de platine préalablement plongé dans une solution sirupeuse d'azotate ou de chlorure d'erbine, ce sel donne une masse spongieuse d'erbine qui communique à la flamme une lumière verdâtre d'un éclat plus considérable encore que celle que lui communique la zircone. Cette flamme donne un spectre continu dans lequel on remarque des raies brillantes correspondant, à l'exception d'un très-petit nombre, aux bandes d'absorption qui caractérisent les solutions d'erbine.

L'oxyde de didyme ne produit rien de semblable, dans les mêmes circonstances, ce qui tendrait à prouver que les bandes d'absorption que présentent les solutions d'erbine dans le voisinage de la raie D ne sont pas dues, comme on pourrait le croire, à un mélange de didyme (3).

Sur la solubilité du carbonate de chaux, par **M. WELTZIEN** (4).

D'après M. A. W. Hofmann, lorsqu'on fait bouillir pendant très-longtemps une solution de carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique, l'eau retient toujours une petite quantité de carbonate (0gr,034 par litre). M. Cruse est arrivé à un résultat très-concordant (0gr,036 par litre). Cette solution, filtrée, ne donne aucun trouble avec l'eau de chaux; elle renferme donc du carbonate de chaux, et non du bicarbonate, qui aurait échappé à la décomposition.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 745 (1865).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 376. Septembre 1865.

(3) Voir à ce sujet le mémoire de M. Marc Delafontaine dans ce volume, p. 166 et 168.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 165. Novembre 1865.

Transformation du ferricyanure rouge de potassium en ferrocyanure jaune, par **M. WELTZIEN** (1).

Lorsque l'on traite le ferricyanure rouge en solution aqueuse, par l'amalgame de potassium ou de sodium, il se transforme en ferrocyanure jaune. Comme le ferricyanure de potassium renferme du ferricum hexatomique $(Fe)^{vi} = 112$, et le ferrocyanure du ferrosum diatomique $(fe)'' = 56$, il faut admettre que le ferricum perd 2 affinités par suite de l'entrée de 2 atomes de potassium dans la combinaison, et la transformation du cyanure rouge peut s'exprimer par l'équation :

$$K^6(Fe)^{vi}Cy^{12} + K^2 = 2K^4fe''Cy^6.$$

Action de l'acide sulfureux sur l'hydrate bleu d'oxyde d'iridium, par **M. BIRNBAUM** (2).

Dans son dernier travail sur les métaux du platine (3), M. C. Claus a décrit des combinaisons de sesquioxyde de rhodium avec l'acide sulfureux; le sesquioxyde de rhodium n'est pas réduit, et cette circonstance inspire à ce savant des doutes sur l'existence du sulfite de protoxyde d'iridium qu'il avait précédemment fait connaître; ce sulfite avait été obtenu par l'action du sulfite acide de potasse sur les composés très-complexes produits en faisant agir d'abord l'acide sulfureux sur le chlorure double d'iridium et de potassium. Il était remarquable de voir l'iridium et le rhodium, qui présentent tant d'analogie, différer d'une manière si essentielle. M. Birnbaum est parvenu à obtenir avec l'iridium des combinaisons correspondant à celles de rhodium mentionnées par Claus.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans l'eau tenant en suspension de l'oxyde bleu d'iridium, celui-ci passe peu à peu au gris-verdâtre, puis au vert-olive; dans cette réaction une partie de l'iridium entre en dissolution et cette quantité augmente si l'on continue à faire passer de l'acide sulfureux, mais on ne parvient jamais à dissoudre ainsi tout l'iridium; ce qui reste insoluble est une masse d'un vert grisâtre. Cette masse recueillie sur un filtre et bien lavée, puis séchée, se réduit par la dessiccation à un très-petit volume et devient noire, amorphe à cassure conchoïde; pulvérisée, elle reprend la couleur qu'elle avait lorsqu'elle était en suspension

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 166. Novembre 1865.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 177. Novembre 1865.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 145 (1865).

dans l'eau. Chauffée dans un tube, cette combinaison perd de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, et laisse un résidu noir d'oxyde; les acides chlorhydrique et sulfurique la dissolvent en dégageant de l'acide sulfureux et en laissant une solution verte; l'acide azotique la transforme en oxyde bleu et en acide sulfurique. En définitive, tous ses caractères sont ceux d'un sulfite; son analyse conduit à la formule :

$$IrSO^4 + 4HO = \left.\begin{matrix}(\text{S}\Theta)''\\(Ir^2\Theta)''\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 4H^2\Theta;$$

ce composé se forme suivant l'équation :

$$\left.\begin{matrix}(Ir^2\Theta)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}(\text{S}\Theta)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}(\text{S}\Theta)''\\Ir^2\Theta''\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2H^2\Theta.$$

La liqueur vert-olive séparée de ce sulfite d'iridium insoluble se trouble peu à peu à l'air, et à mesure que l'acide sulfureux se dégage il se dépose un précipité cristallin jaune, mais la liqueur reste toujours colorée, et après évaporation complète, il reste une masse gommeuse brune, tenant emprisonné le même produit cristallin.

La poudre cristalline jaune est insoluble dans l'eau; elle se comporte avec les acides comme le sulfite d'iridium; les alcalis la colorent en brun et donnent naissance à des sels doubles; par l'ébullition avec les alcalis, du sesquioxyde d'iridium vert, bleuissant rapidement à l'air, est mis en liberté. L'analyse de ce composé conduit à la formule:

$$Ir^2 3SO^3 + 6HO = \left.\begin{matrix}3(\text{S}\Theta)''\\2Ir'''\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 6H^2\Theta$$

qui est celle du sulfite de sesquioxyde d'iridium.

Sa formation est représentée par l'équation :

$$2\left[\left.\begin{matrix}(Ir^2\Theta)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right] + 4\left[\left.\begin{matrix}(\text{S}\Theta)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right] = \left.\begin{matrix}3(\text{S}\Theta)''\\2Ir'''\end{matrix}\right\}\Theta^6 +$$
$$\left.\begin{matrix}(\text{S}\Theta^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 5H^2\Theta;$$

mais il est probable qu'il se forme d'abord le sulfate $Ir^2\text{S}\Theta^4$, qui est ensuite transformé par un excès d'acide sulfureux. L'acide sulfurique formé dans cette réaction doit évidemment réagir sur une partie du sulfite et donner du sulfate d'iridium; ce dernier sel se retrouve en effet dans le résidu final de l'opération à l'état de masse gommeuse, et c'est sous cette forme que Berzelius a décrit les sulfates d'iridium. Le sulfate qui reste ici est du sulfate de sesquioxyde.

Le sulfite d'oxyde bleu ne donne pas de sels doubles avec les alcalis; on en obtient facilement avec le sulfite de sesquioxyd.

Sulfite de sodium et de sesquioxyde d'iridium. — Ce sel s'obtient à l'état d'une poudre grenue jaune en saturant par du carbonate de soude la solution vert-olive renfermant le sulfite de sesquioxyde d'iridium; si l'on n'a pas ajouté assez de carbonate de soude pour que la liqueur se trouble, le même sel se dépose peu à peu à l'état cristallin. Ce sel a pour composition :

$$\left.\begin{matrix}3(\text{S}\Theta)''\\ \text{Ir}''',3\text{Na}\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 4\,\text{H}^2\Theta.$$

Les *sulfites doubles de potassium et d'iridium, d'ammonium et d'iridium*

$$\left.\begin{matrix}3(\text{S}\Theta)''\\ \text{Ir}''',\text{K}^3\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 3\text{H}^2\text{O} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}3(\text{S}\Theta)''\\ \text{Ir}''',(\text{AzH}^4)^3\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 3\text{H}^2\Theta,$$

ressemblent au précédent; leur couleur est un peu plus foncée; ils s'obtiennent de même.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la présence du cæsium et du rubidium dans un silicate d'origine plutonique de la Prusse rhénane, par M. H. LASPEYRES (1).

L'auteur s'est proposé de déterminer l'origine du cæsium et du rubidium qui se rencontrent dans les eaux minérales de Kreuznach et de Dürkheim, et dans certains végétaux croissant sur un sol qui doit leur fournir ces matériaux. Il a examiné dans ce but le mélaphyre de Norheim, dans lequel ces sources minérales prennent naissance.

En traitant 24 grammes de cette roche par le carbonate de soude, il a reconnu la présence du cæsium et du rubidium. Pour déterminer quantitativement ces deux métaux, il a attaqué 21,5 grammes de matière par l'acide fluorhydrique; les précipités cristallins de chlorures doubles de platine et de potassium, de platine et de cæsium, et de platine et de rubidium, ont été traités quinze fois avec une très-petite quantité d'eau bouillante. On a obtenu ainsi 2 centigr. de sels platiniques de potassium, de cæsium et de rubidium; cette quantité renfermait 10 p. % de sel de cæsium et presque autant de sel de rubi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 349 [Nouv. sér., t. LVIII.] Juin 1865.

dium. D'après cela le mélaphyre de Norheim contient 0,00038 p. % d'oxyde de cæsium et 0,000298 p. % d'oxyde de rubidium.

L'auteur ne saurait dire dès à présent si ces métaux sont disséminés dans toute la masse des mélaphyres, ou s'ils se trouvent accumulés dans une espèce minérale particulière (1).

Minerais de manganèse de la Nouvelle-Écosse,
par M. Henry HOW (2).

Les minerais récemment découverts dans la Nouvelle-Ecosse et dont on a commencé l'exploitation dans différentes localités, ont été décrits et analysés avec détails par M. How. Ce sont :

La manganite (acerdèse) de Cheverie, comté de Hants; séchée à l'air, elle contenait seulement 47,73 % de MnO^2;

Le manganèse-*wad* ou ocreux (manganèse terreux) du comté du Halifax, séché à 100°, renfermait 56 % de MnO^2;

La pyrolusite mélangée de psilomélane (manganèse oxydé hydraté concrétionné) de Douglas, comté de Hants, séchée à l'air, renfermait 85,62 % de MnO^2.

Pyrolusite plus pure de Teny-Cape, comté de Hants; 2 échantillons séchés à l'air, présentaient une richesse en MnO^2 de 88,01 et 92,69 p. %. Un 3e échantillon, séché à 100°, renfermait 95 p. % de MnO^2 presque exempt de fer;

De la pyrolusite du comté de Cumberland, également très-pure, contenait, séchée à 100°, 97,04 % de MnO^2.

Sur quelques nouveaux minérais phosphatés et arséniatés du Cornouailles, par M. A. H. CHURCH (3).

Lors d'une tournée minéralogique dans la presqu'île de Cornouailles, l'auteur avait eu occasion d'examiner et d'analyser un certain nombre de minéraux qui paraissaient intéressants. Il décrit :

1° *Un nouveau phosphate hydraté de cérium.* — Ce minerai, trouvé par M. Richard Talling, est probablement le premier minerai de cérium constaté en Angleterre. Il est d'un gris de fumée pâle avec une légère teinte couleur de chair, et avec quelques reflets châtoyants.

(1) Nous renvoyons pour plus de détails au mémoire même de l'auteur, dont les recherches ne sont pas encore assez complètes pour permettre un compte rendu plus étendu.

(2) *Chemical New's*, t. XII, n° 311, 17 nov. 1865, p. 232.

(3) *Chemical New's*, t. XII, n° 310, 10 nov. 1865, p. 223.

La densité et la dureté sont exprimées approximativement par 3,00. D'après M. Maskelyne, la forme cristalline est celle d'un prisme droit à base carrée.

Sa composition est la suivante :

Eau	15
Oxyde céreux	50 et au delà
Chaux	5
Acide phosphorique	28
	98

Elle correspond à la formule minéralogique :

$$3(CeO)\tfrac{5}{6}(CaO)\tfrac{1}{6}(PhO^5) + 4Aq$$

ou à la formule chimique (nouvelle notation) :

$$5Ce''O,Ca''O,2Ph^2O^5 + 8H^2O.$$

La petite quantité de minerai disponible ne permit pas à M. Church de bien rechercher le fluor. Le cérium y est accompagné de didyme, d'après M. Gréville Williams.

2° *Phosphate hydraté de calcium et d'aluminium.* — Ce minerai provenait des frontières du Cornouailles et fut trouvé à Tavistock, au sud du Devonshire. Il est blanc, soyeux, fibreux, assez difficilement soluble dans les acides. Quoique très-différent quant à l'apparence physique, il paraît être identique avec les cailloux ronds trouvés dans les sables diamantifères de Bahia, décrits par M. Damour en 1853.

La formule minéralogique est :

$$3CaO,PhO^5 + Al^2O^3,3Aq$$

la formule chimique :

$$3Ca''O,Ph^2O^5,Al'''^2O^3 + 3H^2O.$$

3° Le troisième minerai est une variété d'olivénite ou d'arséniate de cuivre, mais en différant par la couleur et la densité. Il renferme jusqu'à 30 % de plomb.

Sa densité = 5,35 ; sa couleur est vert de vessie et son éclat résineux.

L'échantillon ne renfermait que des traces d'acide phosphorique. Ce minerai, pour lequel M. Church propose le nom de *bayldonite*, est un arséniate hydraté de cuivre et de plomb, dont la composition correspond à la formule chimique :

$$Pb''O,2Cu''O,As^2O^5 + Cu''H^2O^2 + Aq.$$

Sur les roches phosphatiques récemment découvertes dans le pays de Galles [Angleterre], par M. PHIPSON (1).

M. Hope Jones a découvert des dépôts phosphatiques à environ 16 milles d'Oswestry, dans le voisinage de Cumgynen. M. Voelker en a fait l'objet d'une note lue à l'une des séances de l'Association britannique à Birmingham, en indiquant la teneur en phosphate de chaux de quelques échantillons isolés.

La roche phosphatique est massive, d'une couleur olive foncée presque noirâtre, qui devient grise par la pulvérisation.

Elle ressemble à certaines variétés de triplite ou de triphane altérées, mais elle ne renferme que des traces à peine appréciables de lithine et d'acide vanadique.

La roche forme une large veine perpendiculaire entre du schiste argileux et de la terre de pipe, et se trouve dans le voisinage d'un calcaire bitumineux noirâtre renfermant également une proportion notable d'acide phosphorique.

L'analyse démontre que la roche consiste en phosphates de fer et de chaux, en proportions très-variables, mélangés de silicate d'alumine.

L'auteur pense que la formule générale de la roche doit être :

$$PhO^5,3\left\{\begin{matrix}FeO\\CaO\end{matrix}\right.$$

dans laquelle FeO et CaO peuvent se substituer l'un à l'autre en proportions très-diverses.

Ce minéral ne renfermant pas d'oxyde de manganèse, on pourrait le considérer comme de la triplite dans laquelle Mn est entièrement remplacé par Ca, et lui donner le nom de *calci-triplite*.

La roche est mélangée mécaniquement avec de la terre de pipe et du schiste argileux insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Quelques échantillons renferment un peu de carbonate de fer ou de calcaire.

Si les dimensions du gisement sont aussi fortes qu'on le dit, cette découverte est très-importante, comme source abondante d'acide phosphorique pour les usages industriels et la fabrication des engrais artificiels.

M. Denham Smith (2) a fait remarquer, que les analyses de M. Phipson, exprimées les unes en phosphates de chaux et phosphate de fer,

(1) *Chemical New's*, t. XII, n° 310. Nov. 1865. p. 219.

(2) *Chemical New's*, t. XII, n° 312, 24 nov. 1865, p. 254.

les autres par l'acide phosphorique, l'oxyde ferreux et la chaux, sans indication de la méthode analytique suivie, présentent plutôt le caractère d'analyses commerciales ordinaires que celui de recherches scientifiques.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Recherches sur les gaz contenus dans les fontes et dans les aciers en fusion, par M. L. CAILLETET (1).

L'appareil se compose d'un cône creux en fonte ouvert à la base et réuni au sommet à un tube de cuivre d'un faible diamètre. Cet ensemble est supporté par un système de contrepoids qui permet de le manœuvrer avec facilité.

Lorsque la fonte sur laquelle on doit opérer est extraite du four de fusion et déposée dans une vaste poche, on y fait plonger l'appareil, qui a été préalablement rougi afin d'éliminer toute trace d'humidité.

En vertu de la différence considérable de la température, la fonte liquide qui a pénétré dans la partie vide de l'appareil s'y refroidit et laisse dégager en abondance des gaz qu'il est facile de recueillir en engageant l'extrémité du tube abducteur recourbé en cuivre sous des éprouvettes pleines d'eau ou de mercure. Voici les résultats des analyses :

	Fonte grise anglaise au coke.	Fonte au charbon de bois pur, légèrement grise.
Hydrogène	33,70	38,60
Oxyde de carbone	57,90	49,20
Azote	8,40	12,20
	100,00	100,00

Cet azote était-il dissous dans la fonte ou bien provenait-il de l'air qui n'avait pas été complétement expulsé, malgré le soin qu'on avait pris de laisser perdre préalablement une assez grande quantité de ce gaz?

La recherche des gaz dégagés par l'acier fondu est beaucoup plus difficile; on ne peut pas faire usage de l'appareil précédent, car il fondrait dans l'acier liquide. On n'a pas pu obtenir de résultats concordants; les gaz étaient toujours mélangés d'une quantité d'air assez grande et variable; ils se sont constamment montrés chargés d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 850 (1865).

Caractérisation de l'antimoine sublimé au chalumeau, par M. E. CHAPMAN (1).

Lorsqu'on soumet un minéral à des essais pyrognostiques pour y découvrir la présence de l'antimoine, on grille fréquemment l'échantillon dans un tube de verre ouvert aux deux extrémités. Il faut avoir soin de tenir le tube dans une position peu inclinée, pour que le courant d'air ne soit pas trop rapide et par conséquent trop oxydant, et il importe d'éviter d'exposer la portion sublimée à l'action de la flamme du chalumeau pour prévenir la transformation de Sb^2O^3 en Sb^2O^4 ou en une combinaison de Sb^2O^3 avec Sb^2O^5, fort peu soluble dans l'acide tartrique.

Déjà l'aspect peu cristallin du sublimé blanc le distingue de l'acide arsénieux. On détache, par deux coups de lime, la portion du tube renfermant la majeure partie de ce sublimé et on le fait tomber dans un tube renfermant de l'eau acidulée par de l'acidetartrique.

On chauffe le tout jusqu'à l'ébullition, ce qui détermine la dissolution de Sb^2O^3 dans l'acide tartrique.

D'autre part on chauffe à la flamme réductrice du chalumeau, sur un charbon, un mélange de bisulfate de potasse avec du carbonate de soude et un peu de borax (ce dernier pour prévenir l'absorption du globule par le charbon). Il se forme du sulfure de potassium, qu'on peut facilement enlever en une perle, avant solidification, avec la pointe d'un couteau. La perle de sulfure alcalin étant placée dans une petite capsule en porcelaine, on y verse la solution tartrique.

L'apparition du précipité orangé de Sb^2S^3,HO caractérise immédiatement l'antimoine. Si le sublimé n'avait été que de l'acide arsénieux on n'aurait obtenu qu'un précipité jaune pur.

Le procédé de M. Chapman repose sur des données parfaitement connues.

Sur l'analyse des matières phosphatées employées dans l'industrie manufacturière et agricole, par M. R. WARINGTON jeune (2

M. Warington a passé en revue les méthodes principales successivement proposées pour l'analyse des phosphates des engrais où l'acide phosphorique peut se trouver en combinaison avec la chaux, l'oxyde de fer, l'alumine et la magnésie.

(1) *Chemical New's*, t. XII, n° 311, 17 nov. 1865, p. 231.
(2) *Chemical New's*, t. XII, n° 309, 3 nov. 1865, p. 209.

1° *Dosage à l'état de phosphate de chaux.* — Ce procédé, fondé sur la solubilité des phosphates terreux dans un acide et la précipitation de la solution filtrée par l'ammoniaque, n'est réellement applicable que lorsque le phosphate de chaux ne se trouve associé qu'à des sels alcalins, comme dans certains guanos du Pérou. En employant cette méthode pour l'analyse d'os calcinés, on obtient ordinairement des résultats trop forts, puisque l'excédant de chaux provenant du carbonate calcique contenu dans les os est facilement entraîné mécaniquement par le phosphate. L'erreur est diminuée en redissolvant de nouveau le phosphate précipité dans un acide (azotique ou chlorhydrique) et le précipitant de nouveau par l'ammoniaque, mais on n'arrive jamais à des résultats bien exacts.

Le procédé n'est pas du tout applicable à l'analyses de coprolithes, qui renferment 1 de carbonate sur 4 de phosphates, tandis que dans les os le rapport n'est que de 1 à 15. Malgré cela, des milliers de tonnes de coprolithes sont achetées chaque année à des prix établis d'après des analyses de ce genre.

2° *Dosage au moyen du fer.* — La solution filtrée des phosphates dans l'acide chlorhydrique est additionnée de perchlorure de fer et d'une quantité suffisante d'acétate de soude et soumise à l'ébullition; tout l'oxyde ferrique est précipité, entraînant la totalité de l'acide phosphorique. Deux cas peuvent se présenter.

Si l'on a ajouté une quantité connue de fer, on n'a qu'à calciner le précipité bien lavé, le peser et en déduire l'oxyde ferrique, pour trouver par différence l'acide phosphorique. Ce procédé, assez rapide, n'est applicable que lorsqu'il n'existe ni fer, ni alumine dans la matière à analyser.

S'il en était ainsi, il faudrait redissoudre le précipité ferrique dans l'acide chlorhydrique, ajouter de l'acide tartrique, ou mieux encore de l'acide citrique, sursaturer par l'ammoniaque et précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Cette méthode est exacte, mais elle exige quelque habileté dans les manipulations. Quant au précipité ferrique, lorsqu'on le produit, son volume considérable constitue l'une des principales difficultés pratiques.

3° *Séparation de l'acide phosphorique au moyen du plomb.* — La solution azotique des phosphates est traitée par un excès d'acétate de plomb; on chauffe et on lave le précipité dense et cohérent par décantation.

Le phosphate de plomb est décomposé par l'acide oxalique, ou bien dissous dans l'acide azotique, et le plomb précipité par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide sulfurique.

Après filtration, on dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, avec intervention d'acide citrique, s'il y a du fer en présence. Cette méthode est bonne, simple et applicable à l'analyse de tous les phosphates employés en agriculture (1).

4° *Séparation au moyen de l'étain.* — La solution concentrée dans l'acide azotique est digérée avec de l'étain pur en grenaille ou en feuille, dont la quantité doit être au moins 8 fois celle de l'acide phosphorique supposé présent. L'acide stannique s'empare de tout l'acide phosphorique ; on filtre, lave, calcine et pèse, et l'excédant du poids en sus de celui de l'acide stannique, calculé d'après l'étain employé, correspond à l'acide phosphorique. Cette méthode est bonne, mais exécutée aussi simplement qu'on vient de le décrire, elle n'est pas extrêmement exacte ; d'ailleurs elle ne doit pas être employée en présence d'une quantité un peu notable de fer (2).

5° *Séparation au moyen du mercure.* — La solution azotique acide est évaporée à siccité en présence d'un excès de mercure métallique ; le résidu est broyé, lavé, séché et mélangé avec du carbonate de soude bien sec ; on chauffe très-graduellement jusqu'à fusion. La masse fondue est dissoute dans l'eau, neutralisée avec de l'acide chlorhydrique, et l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Cette méthode doit être très-bonne, mais elle est peu employée.

6° *Dosage à l'état de phosphate d'urane.* — La solution acide est précipitée par l'acétate d'urane ; on fait bouillir, on lave par décantation le phosphate d'urane, on le calcine et on pèse. Cette méthode n'est utilisable que lorsqu'il n'y a ni fer, ni alumine en présence ; mais elle est alors très-exacte.

7° *Séparation au moyen de l'acide sulfurique.* — La solution acide des phosphates est évaporée en présence d'un excès d'acide sulfurique ; le tout est ensuite traité par l'alcool et le sulfate de chaux séparé par filtration. L'acide phosphorique est ensuite dosé par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

C'est une méthode ancienne, actuellement peu employée.

8° *Séparation par de l'acide oxalique.* — La solution des phosphates, dans le moins grand excès possible d'acide chlorhydrique, est traitée par un excès d'oxalate ammonique ; on sépare l'oxalate de chaux

(1) L'auteur ne fait pas mention de la méthode de M. Chancel qui précipite l'acide phosphorique dans une liqueur acide à l'état de phosphate de bismuth.

(2) Cette méthode, due à M. Alvaro Reynoso, a subi de la part de M. Aimé Girard un perfectionnement dont l'auteur ne parle pas. (*Réd.*)

et l'on dose l'acide phosphorique dans la solution filtrée au moyen d'un sel de magnésie, après avoir ajouté de l'acide citrique, si du fer ou de l'alumine sont en présence.

Cette méthode, pour réussir, exige quelque habitude. Pour opérer avec quelque sécurité, il faut maintenir la solution assez franchement acide pendant la précipitation au moyen de l'oxalate ammonique et à la fin redissoudre le précipité ammoniaco-magnésien dans l'acide acétique un peu étendu, en séparant l'oxalate de chaux qu'il pourrait encore contenir, et précipiter de nouveau le phosphate ammoniaco-magnésien en sursaturant la solution filtrée par l'ammoniaque.

Avec ces précautions, la méthode donne de bons résultats.

D'après M. Warington, on peut recommander les méthodes n°s 2, 3, 8 et peut-être 5, pour l'analyse de coprolithes et d'autres phosphates renfermant du fer et de l'alumine.

Les n°s 3, 8 et 6 méritent la préférence dans les cas où l'on peut en faire usage.

Sur le dosage de l'indigotine, par M. ULGREN (1).

L'auteur s'est assuré que les méthodes de dosage de cette matière, basées sur la réduction par le glucose en présence de la soude et par le sulfate ferreux en présence de la soude, donnent des résultats concordants.

Dans la réduction de l'indigo bleu, il se produit toujours une perte. Ainsi de l'indigotine purifiée à deux reprises par le procédé de M. Fritzsche ne donne plus, par une nouvelle réduction, que 86,87 p. $^0/_0$ du poids employé; la quantité de soude employée est sans influence sur cette perte.

La méthode suivante, basée sur l'oxydation de l'indigo par le ferricyanure rouge de potassium en présence d'un excès de soude, se prête le mieux au dosage volumétrique de l'indigo. On dissout 1 gramme d'indigo à essayer dans l'acide sulfurique fumant, en chauffant doucement (au-dessous de 50°), puis on étend cette solution avec de l'eau, de manière à en faire 1 litre; on prend 20 centimètres cubes de cette solution et on les étend de nouveau de manière à former 1 litre, auquel on ajoute 20 centimètres cubes d'une solution de soude saturée à froid, puis on titre, dans une capsule de porcelaine, avec une solution de ferricyanure, jusqu'à entière décoloration; un essai fait en

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 96. Octobre 1865.

même temps sur de l'indigotine pure donne, par une proportion, la valeur de l'indigo essayé. La solution de ferricyanure rouge doit renfermer environ 2gr,5 de ce sel.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le distyrol, nouveau polymère du styrol par M. E. ERLENMEYER (1).

Lorsqu'on fait chauffer pendant quelques heures de l'acide cinnamique avec une dissolution aqueuse d'acide bromhydrique d'une densité de 1,35, en vase clos à la température de 150 à 240° centigr. il se produit de l'acide carbonique et du distyrol $\text{C}^{16}H^{16}$.

L'acide chlorhydrique d'une densité de 1,12, et un mélange formé d'une partie d'acide sulfurique monohydraté et de deux parties d'eau, fournissent le même résultat.

$\text{C}^{16}H^{16}$ se combine au brome en dégageant de la chaleur et donne naissance au composé cristallisé

$$\text{C}^{16}H^{16}Br^{2}.$$

Le distyrol chauffé à 200° centigr. ne se transforme pas en métastyrol. Le styrol, chauffé à 200° centigr. avec de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,12, se transforme, pour la majeure partie, en distyrol et il ne se produit pas de métastyrol.

L'acide cinnamique, chauffé à 230° centigr. avec de l'eau, n'est pas sensiblement altéré; chauffé, à l'état sec, en vase clos, il dégage lentement de l'acide carbonique à 240° centigr. et plus rapidement à 270° centig.

L'auteur fera connaître plus tard si le produit qui acccompagne cette décomposition est du distyrol ou du métastyrol.

Sur les combinaisons de naphtaline et de brome, par M. C. GLASER (2).

Naphtaline monobromée. $C^{20}H^{7}Br$. — Une vive réaction s'établit lorsqu'on ajoute 2 équivalents de brome à un équivalent de napthta-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 122. [Nouv. sér., t. LIX.] Juillet 1865.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 40. [Nouv. sér., t. LIX.] Juillet 1865.

line dissoute dans le sulfure de carbone ; elle est terminée lorsqu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique; on chasse alors le sulfure de carbone au bain-marie, on distille et on rectifie la naphtaline monobromée. A l'état de pureté la naphtaline monobromée constitue une huile incolore, très-réfringente, d'une densité de 1,555 qui bout à 285° centigr. Elle est soluble dans l'alcool, miscible avec l'éther; elle dissout facilement la naphtaline. Une dissolution alcoolique de potasse bouillante n'altère pas la naphtaline monobromée ; l'amalgame de sodium régénère de la naphtaline, lorsqu'on le fait agir sur une dissolution alcoolique de naphtaline monobromée. L'acide azotique concentré la décompose par une ébullition prolongée; il se forme une résine jaune soluble, qui est apparemment une nitronaphtaline bromée. Lorsqu'on fait chauffer pendant quelque temps de la naphtaline monobromée avec de l'iodure de potassium et de l'alcool, à 250° centigr., elle se décompose en partie et l'iode se substitue au brome.

Naphtaline bibromée $C^{20}H^{6}Br^{2}$. — Lorsqu'on ajoute une quantité suffisante de brome à de la naphtaline ou à de la naphtaline monobromée, il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique et le mélange se prend en masse; on traite par l'alcool pour enlever l'excès de brome et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant; il se forme par le refroidissement de longues aiguilles soyeuses. Des cristaux mamelonnés d'une modification isomérique se déposent dans les eaux-mères.

La naphtaline bibromée fond à 81° centigr.; son point de solidification varie entre 50 et 70° centigr. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, n'est pas altérée par la potasse alcoolique et est transformée par l'acide azotique bouillant en un composé nitré. La modification β a une forme cristalline différente; elle est plus soluble dans l'alcool, et fond déjà à 76° centigr.

Naphtaline tribromée, $C^{20}H^{5}Br^{3}$. — Dans la préparation du dibromhydrate de naphtaline tétrabromée, on obtient souvent des produits secondaires huileux, dans lesquels il se dépose de la naphtaline tribromée en petits grains solides, qui, débarrassés des produits huileux par la compression entre des doubles de papier et cristallisés dans l'alcool, fournissent de la naphtaline tribromée pure. Pour en extraire des produits huileux, on les fait bouillir avec de la potasse alcoolique, on enlève avec de l'eau le bromure de potassium qui se forme, on dessèche et on soumet à la distillation. Il se forme une huile incolore qui se concrète et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

La naphtaline tribromée forme de belles aiguilles blanches qui fondent à 75° centigr.

Naphtaline tétrabromée. $C^{20}H^4Br^4$. — Cette combinaison se forme lorsqu'on fait digérer pendant quelques jours, à une température de 60 à 70° centigr., parties égales de brome et de naphtaline bibromée; par le refroidissement tout se prend en masse. On broie cette masse et on l'arrose d'éther pour purifier la naphtaline tétrabromée, qui y est insoluble; on filtre et on lave avec de l'éther. On fait dissoudre dans la benzine bouillante, et par le refroidissement on obtient des aiguilles blanches cristallisées groupées en cercle, qu'on lave avec de l'éther pour les débarrasser de la benzine adhérente. La naphtaline tétrabromée est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, volatile sans décomposition, et inattaquable par la potasse alcoolique. L'acide azotique concentré et bouillant l'attaque difficilement.

Naphtaline pentabromée $C^{20}H^3Br^5$. — En chauffant en vase clos pendant quelque temps à 150° centigr. deux parties environ de naphtaline tétrabromée avec une partie de brome, il se forme de l'acide bromhydrique et de la naphtaline pentabromée, qu'on purifie par un lavage avec de l'éther et une cristallisation dans la benzine. Elle se présente sous la forme de grains cristallins blancs, insolubles dans l'alcool et l'éther. Elle n'est pas altérée par le brome; elle est volatile sans décomposition et inaltérable par la potasse alcoolique.

Elle est plus difficilement attaquée par l'acide azotique que la naphtaline tétrabromée; toutefois, une ébullition prolongée la décompose au bout de deux ou trois jours.

Lorsqu'on verse le mélange ainsi obtenu dans l'eau, il se sépare une matière jaune, en partie soluble dans l'éther. La partie insoluble peut être dissoute dans la benzine bouillante et se sépare alors pendant le refroidissement en aiguilles jaunes; elle constitue une combinaison non azotée. La portion soluble dans l'éther est aussi soluble dans l'alcool bouillant et peut être obtenue sous la forme de fines aiguilles jaunes, qui se dissolvent dans la potasse alcoolique avec une coloration rouge. L'auteur suppose qu'il se forme alors du bromonaphtalate de potasse,

$$C^{20}KH^4BrO^6;$$

la dissolution est précipitée en rouge par le chlorure de baryum, en jaune rougeâtre par le chlorure de calcium, elle est colorée en jaune clair par les acides, et il se dépose de l'acide bromonaphtalique. Outre ces deux composés, il se produit un acide soluble dans l'eau et dans l'alcool, et dont les sels de chaux et de baryte sont insolubles; cet acide pourrait être, suivant l'auteur, de l'acide bromophtalique.

Dibromhydrate de naphtaline tétrabromée. $C^{20}H^4Br^4,2HBr$. — Laurent

a décrit cinq bromhydrates de naphtaline bromée différents; l'auteur, en suivant ses indications, n'a pas pu réussir à les préparer à l'état de pureté. Il a obtenu des produits huileux qui lui paraissent être des mélanges de monobromhydrates de naphtaline di- tri- et tétrabromée. Soumis plusieurs fois à la distillation et plus facilement par l'action de la potasse, ils se décomposent en acide bromhydrique et en :

$$C^{20}H^{6}Br^{2}, C^{20}H^{5}Br^{3} \text{ et } C^{20}H^{4}Br^{4}.$$

Traités par le brome en excès, ils donnent tous le bromure $C^{20}H^{6}Br^{6}$, qui se forme également toutes les fois que la naphtaline est abandonnée à la température ordinaire avec du brome en excès.

Pour purifier ce produit, on l'expose à l'air pour que le brome s'évapore ; on fait bouillir avec de l'éther, qui dissout les produits huileux et laisse $C^{20}H^{6}Br^{6}$ à l'état de poudre cristalline d'un jaune pâle, qu'on fait cristalliser dans la benzine ou le sulfure de carbone. Les cristaux sont des prismes rhombiques.

L'acide azotique concentré et bouillant transforme lentement

$$C^{20}H^{6}Br^{6}$$

en une masse résineuse jaune et il se forme une matière huileuse volatile, qui est probablement du dinitroforme bibromé :

$$C^{2}Br^{2}(AzO^{4})^{2};$$

le liquide tient en dissolution de l'acide phtalique bibromé.

La chaleur fait fondre $C^{20}H^{6}Br^{6}$ en le colorant en jaune et le décompose en naphtaline tétrabromée et en acide bromhydrique.

Sur quelques dérivés de la benzoïne, par **M. J. ERDMANN** (1).

Par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la benzoïne, Laurent obtint, entre autres produits, le *benzoïnam* $\text{C}^{28}H^{24}Az^{2}\text{O}$; avec l'ammoniaque aqueuse, il obtint la benzoïnamide $\text{C}^{42}H^{36}Az^{4}$.

Ces composés sont très-difficiles à isoler à cause des produits accessoires qui prennent aussi naissance.

L'auteur a pensé que la réaction serait plus nette en ayant recours à une action plus énergique de l'ammoniaque. A cet effet, il a opéré sous pression, dans des tubes scellés. De la benzoïne cristallisée dans l'alcool fut chauffée pendant 4 à 6 heures au bain-marie avec une solution alcoolique d'ammoniaque; le liquide devenu jaune se remplit de cris-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 181. Août 1865.

taux que l'on a recueillis sur un filtre et qui, après lavage à l'alcool ammoniacal, sont complétement blancs. Une portion de ces cristaux est soluble dans l'alcool bouillant; c'est probablement de la lophine. La portion insoluble est le benzoïnam pur, dont la composition est celle indiquée par Laurent,

$$C^{28}H^{24}Az^2O.$$

L'acide sulfurique concentré dissout le benzoïnam sans altération, et l'abandonne en flocons blancs par l'addition de l'eau. L'acide chlorhydrique ne le dissout qu'en solution alcoolique, et sa solution donne un chloroplatinate d'un blanc jaunâtre. L'acide azotique le décompose. Chauffé à 120°, le benzoïnam donne de l'essence d'amandes amères et de l'amarine, qui se transforme presque immédiatement en une huile aromatique et en lophine $C^{21}H^{16}Az^2$. Le dédoublement du benzoïnam en amarine et hydrure de benzoïle est exprimé par l'équation :

$$\underset{\text{Benzoïnam.}}{C^{28}H^{24}Az^2O} = \underset{\text{Amarine.}}{C^{21}H^{18}Az^2} + \underset{\text{Hydrure de benzoïle.}}{C^7H^6O}.$$

L'auteur propose pour le benzoïnam le nom de *benzaldéhydamarine*, pour exprimer sa constitution, qu'il représente par la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^{21}H^{18} \\ C^7\,H^5O \\ H \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Sa formation par la benzoïne est exprimée par l'équation :

$$\underset{\text{Benzoïne.}}{2C^{14}H^{12}O^2} + 2AzH^3 = \underset{\text{Benzaldéhydamarine.}}{C^{28}H^{24}Az^2O} + 3H^2O.$$

Les eaux-mères de ce composé, soumises à l'évaporation, abandonnent une masse cristalline jaune qui, traitée par l'alcool bouillant, laisse une poudre jaune citron qui a pour composition $C^{14}H^{11}Az$. Cette poudre est formée de cristaux microscopiques; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge, et l'eau la précipite de cette solution en flocons blancs.

L'acide chlorhydrique alcoolique ne la dissout pas. Chauffée avec de la chaux sodée, elle donne un sublimé jaune formé probablement de deux composés distincts, car une partie de ce sublimé se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur bleu-foncé et l'autre avec une couleur rouge-violacé. L'acide azotique ne l'attaque pas. Par la chaleur, elle fond, puis se volatilise et se concrète dans le récipient.

La formation de ce composé, que l'auteur nomme *benzoïnimide*, a lieu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Benzoïne.}}{C^{14}H^{12}O^{2}} + AzH^{3} = \underset{\text{Benzoïnimide.}}{C^{14}H^{11}Az} + 2H^{2}O.$$

Il le représente par la formule typique :

$$\left.\begin{matrix} C^{7}H^{5} \\ C^{7}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

La benzoïnimide diffère de la dibenzoïlimide de M. Robson par une molécule d'eau en moins; la dibenzoïlimide s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur une solution alcoolique d'essence d'amandes amères; la molécule de celle-ci se double et il y a élimination de 1 molécule d'eau, tandis que dans la formation de la benzoïnimide il y a élimination de $2H^{2}O$.

Enfin, l'alcool qui a servi à isoler la benzoïnimide fournit de la lophine.

Sur les combinaisons cyaniques des aldéhydes aromatiques, par MM. REINECKE et BEILSTEIN (1).

On sait que l'aldéhydate d'ammoniaque, traité par l'acide cyanhydrique, se transforme en alanine; de semblables transformations n'ont pas encore été tentées avec les aldéhydes aromatiques. Les auteurs avaient pensé que les hydramides, c'est-à-dire, les dérivés ammoniés de ces aldéhydes traités par l'acide cyanhydrique en présence d'acide chlorhydrique, devraient donner des composés analogues à l'alanine; mais leurs expériences leur ont montré qu'on arrivait ainsi à des dérivés plus complexes, analogues à l'hydrocyanaldine de M. Strecker.

I. *Hydrosalicylamide.* — Lorsqu'on chauffe doucement l'hydrosalicylamide avec de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique, elle fond, et, par le refroidissement, on obtient un gâteau solide, soluble dans l'alcool qui abandonne alors par l'évaporation une masse feutrée formée de petits cristaux d'un jaune orange ayant pour composition :

$$C^{22}H^{16}Az^{2}O^{3};$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. I, p. 464. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 169. Novembre 1865.

les auteurs nomment ce corps *hydrocyanosalide jaune*, et représentent sa formation par l'équation :

$$C^{21}H^{18}Az^2O^3 + CAzH + HCl = C^{22}H^{16}Az^2O^3 + AzH^4Cl.$$

Les réactions de ce composé sont tout à fait parallèles à celles de l'hydrocyanalide. Comme cette dernière, l'hydrocyanosalide est neutre et très-stable ; l'acide chlorhydrique, l'eau de baryte n'agissent que très-peu sur elle, même dans des tubes scellés. Avec la baryte, il se forme de petites quantités d'acide carbonique et d'ammoniaque provenant évidemment du cyanogène entré dans la combinaison. La potasse bouillante la décompose en dégageant de l'ammoniaque et en produisant des corps résineux. L'hydrocyanosalide prend naissance par l'action seule de l'acide cyanhydrique sur l'hydrosalicylamide. Si l'on fait bouillir pendant plusieurs jours l'hydrocyanosalide *jaune* avec de l'alcool, elle se transforme peu à peu en belles aiguilles brunes, très-brillantes, qui sont de l'hydrocyanosalide *brune*, isomère de la précédente, se comportant comme elle avec les principaux agents chimiques et s'en distinguant par une plus grande solubilité dans l'alcool, par sa forme et par sa couleur.

II. *Hydrobenzamide*. — L'hydrobenzamide, traitée de la même manière, se décompose en grande partie en mettant de l'hydure de benzoïle en liberté. Mais si l'on opère en présence d'une grande quantité d'alcool, on obtient, par le refroidissement, des cristaux grenus blancs d'*hydrocyanobenzide* $C^{23}H^{17}Az^3$.

$$\underset{\text{Hydrobenzamide.}}{C^{21}H^{18}Az^2} + 2CAzH + HCl = \underset{\text{Hydrocyanobenzide.}}{C^{23}H^{17}Az^3} + AzH^4Cl.$$

Ce corps est évidemment identique avec le benzoylazotide de Laurent, auquel Laurent et Gerhardt avaient assigné la formule $C^{15}H^{12}Az^2$. Leurs nombres s'accordent tout aussi bien avec $C^{23}H^{17}Az^3$. Lorsqu'on chauffe l'hydrocyanobenzide avec du sulfure de carbone, dans un tube scellé, à 100°, elle se dissout et se dépose par le refroidissement en petits cristaux brillants.

L'*anishydramide*, chauffée avec une solution alcoolique d'acide cyanhydrique, n'est transformée que très-lentement en un composé analogue à l'hydrocyanobenzide.

La *furfuramide* éprouve la même transformation encore beaucoup plus difficilement ; après plusieurs mois de contact, il ne se forme que de rares cristaux.

Sur l'éther phosphorique éthylique, par **M. LIMPRICHT** (1).

Lorsqu'on fait dissoudre du sodium dans l'alcool absolu et qu'on ajoute de l'éther anhydre et de l'oxychlorure de phosphore dans la proportion indiquée par l'équation suivante

$$3(\mathrm{C^2H^5NaO}) + \mathrm{PhOCl^3} = 3\mathrm{NaCl} + \mathrm{Ph(C^2H^5)^3O^4},$$

il se forme de l'éther phosphorique. Sa densité à + 12° est 1,072; il bout à 215° centigr. L'eau ne le décompose que très-lentement.

Sur les éthers boriques, par **MM. Hugo SCHIFF** et **E. BECHI** (2).

Les résultats obtenus par les auteurs sont différents de ceux qu'Ebelmen a publiés en 1846.

L'action primaire des alcools de la forme $\mathrm{C^nH^{2n+2}O}$ sur l'anhydride borique est exprimée par l'équation :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Bo}\\\mathrm{Bo}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} + 3\left.\begin{matrix}\mathrm{Et}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Bo}\\\mathrm{Et^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Bo}\\\mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}.$$

L'opération réussit aisément dans un digesteur à 120°. On sépare l'excès d'alcool employé de l'éther borique par la distillation fractionnée: puis en traitant le liquide par l'acide sulfurique concentré, on obtient deux couches dont la supérieure renferme l'éther mélangé d'un peu d'alcool et d'une trace d'acide sulfurique.

Les borates trialcooliques, chauffés avec de l'anhydride borique, se combinent avec 1 molécule de ce dernier :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Bo}\\\mathrm{Et^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Bo}\\\mathrm{Bo}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} = 3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Bo}\\\mathrm{Et}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}\right)$$

Les borates monoalcooliques sont des liquides denses qui ne se prêtent pas à la distillation. La chaleur les décompose en borate trialcoolique et en triborate monoalcoolique,

$$4\left.\begin{matrix}\mathrm{Et}\\\mathrm{Bo}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Bo}\\\mathrm{Et^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Bo^3}\\\mathrm{Et}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^5}.$$

Ce dédoublement ne se fait complétement pour les composés méthylique et éthylique qu'à une température de 260 à 290°.

Les triborates sont des substances vitreuses qui se décomposent à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 347. [Nouv. sér., t. LVIII.] Juin 1865.

(2) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 697 (1865).

une température élevée en laissant l'anhydride borique. Avec les alcools ils fournissent des éthers trialcooliques et des éthers mixtes.

Les éthers boriques non saturés ne se combinent ni à l'oxyde d'éthyle ni aux éthers iodhydriques.

Sur quelques dérivés des acides chloro- et iodobenzoïques, par MM. D. CUNZE et H. HÜBNER (1).

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide diazobenzamidobenzoïque, que les auteurs nomment pour abréger, acide *diazoïque*, avec de l'acide cyanhydrique, il ne se produit pas d'acide cyanobenzoïque, mais de l'acide amidobenzoïque est régénéré. Avec l'acide fluorhydrique bouillant, il se dégage de l'azote, il se forme du fluorure d'ammonium et de petites agglomérations mamelonnées très-solubles d'acide amidobenzoïque-fluorhydrique.

En faisant chauffer à 100° pendant plusieurs jours de l'acide diazoïque avec une dissolution éthérée de brome, il ne se forme pas d'acide benzoïque bibromé mais de l'acide monobromé.

L'acide diazoïque traité par deux équivalents d'iode, ou par l'iodure d'éthyle, ne fournit que de l'acide benzoïque monoïodé. M. Griess avait obtenu le même acide en traitant l'acide diazoïque par l'acide iodhydrique (2).

Les auteurs ont constaté l'identité des acides benzoïques iodés de ces différentes provenances.

Voici les propriétés de quelques sels :

Sel de baryte : aiguilles fines, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de chaux, obtenu au moyen de dissolutions étendues, forme des mamelons durs; les dissolutions concentrées fournissent des écailles brillantes.

Sel de magnésie : petits mamelons ronds solubles dans l'eau.

Sel de soude : tables quadrangulaires.

L'éther iodobenzoïque est un liquide insoluble dans l'eau, qui se produit l'orsqu'on fait passer de l'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide iodobenzoïque; avec l'ammoniaque il se forme de l'iodobenzamide.

En faisant chauffer pendant quelques jours à 180° de l'acide iodoben-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 106. [Nouv. sér., t. LIX.] Juillet 1865.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 92 (1860).

zoïque avec de l'alcool sodé, on obtient de l'acide benzoïque. L'acide chlorobenzoïque n'est pas altéré dans cette circonstance.

Chauffé à 167° centigr. avec de l'ammoniaque, l'acide iodobenzoïque forme de l'acide amidobenzoïque. L'iodure d'éthyle, le cyanure d'argent, n'ont pas d'action sur l'acide iodobenzoïque.

Dissous dans de l'acide azotique d'une densité de 1,5 et chauffé modérément, l'acide iodobenzoïque donne naissance à de long cristaux rhombiques d'acide benzoïque nitro-iodé fondant à 220° centigr. Cet acide est décomposé par le sulfure d'ammonium en acide iodamidobenzoïque

$$C^7H^4I(AzH^2)O^2.$$

L'acide nitrochlorobenzoïque, traité par le sulfure d'ammonium et précipité par HCl, donne de l'acide chloramidobenzoïque en mamelons d'un jaune clair, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'acide chloramidobenzoïque se décompose en partie en se volatilisant, fond entre 145 et 148° centigr. en brunissant. C'est un acide assez énergique, car il décompose les sels métalliques, il précipite les sels de protoxyde de fer en brun, ceux d'urane en blanc.

Le chloramidobenzoate de baryte cristallise en mamelons arrondis et est peu soluble dans l'eau.

Le sel de chaux est une poudre cristalline.

Les sels de magnésie, de soude et de potasse forment de petits cristaux mamelonnés.

Le sel de plomb est un précipité cristallin soluble dans l'acide acétique, peu soluble dans l'eau.

Le sel d'argent est préparé avec l'azotate d'argent.

Le sel de cuivre forme un beau précipité vert.

Pour préparer l'éther nitrochlorobenzoïque, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide nitrochlorobenzoïque; on obtient ainsi une huile qui a une odeur de fraises et qui cristallise peu à peu. Les cristaux fondent à 282° centigr., et se décomposent en partie à la distillation.

Cet éther, traité par le sulfure d'ammonium, donne après quelque temps une combinaison de consistance molle qui, en solution alcoolique, donne avec l'acide azoteux un précipité cristallin d'un jaune clair. L'auteur pense que c'est de l'éther diazo-amidochlorobenzoïque.

Lorsqu'on fait chauffer de l'acide chloramidobenzoïque, avec de l'acide sulfurique concentré, qu'on ajoute de l'eau et qu'on fait

bouillir avec du carbonate de baryte, il se forme des cristaux mamelonnés de sulfamidochlorobenzoate de baryte,

$$C^7H^2Cl(AzH^2)Ba^2SO^5.$$

L'acide diazochloramidobenzo-amidochlorobenzoïque se produit lorsqu'on fait passer de l'acide azoteux dans l'acide amidochlorobenzoïque dissous dans peu d'alcool. Il constitue une poudre cristalline d'un jaune rougeâtre. Sa composition est exprimée par la formule :

$$C^{14}H^9Cl^2Az^3O^4.$$

Action du perchlorure de phosphore sur les acides organiques, par M. WICHELHAUS (1).

Certains acides traités par le perchlorure de phosphore donnent des chlorures qui, en présence de l'eau, régénèrent l'acide primitif; ces acides sont ceux dont la basicité et l'atomicité sont les mêmes. Quant aux acides dont la basicité est inférieure à l'atomicité, c'est-à-dire qui renferment de l'hydrogène alcoolique, ils sont modifiés plus profondément par le chlorure de phosphore, mais sans obéir à une loi générale. L'auteur avait pour but de rechercher si une telle loi existait; il se borne pour le moment à consigner les faits suivants :

I. ACIDE MUCIQUE. — On connaît un dérivé chloré de l'acide mucique, découvert par M. Liès-Bodart et nommé acide chloromucique

$$C^6H^4Cl^2O^4;$$

ce dérivé est à l'acide mucique ce que l'acide chloromaléique est à l'acide tartrique; la basicité est restée la même, mais l'atomicité a été diminuée par suite du départ de deux résidus HO. Le chlorure normal de l'acide mucique devrait être $C^6H^4O^2,Cl^6$, qui, en perdant 2HCl, donnerait le chlorure correspondant à l'acide chloromucique

$$C^6H^2Cl^2O^2,Cl^2.$$

Lorsqu'on traite l'acide mucique par 6 équivalents de perchlorure de phosphore et qu'on distille pour séparer l'oxychlorure formé, le résidu fournit par le refroidissement une cristallisation abondante d'un dérivé chloré qu'on peut faire cristalliser dans le sulfure de carbone bien exempt d'eau; il faut constamment tenir ces cristaux à l'abri de l'air humide. Leur composition correspond à celle du chlorure chloromucique

$$C^6H^2Cl^2O^2,Cl^2.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 248. Août 1865.

A l'air humide, ces cristaux qui sont très-limpides deviennent rapidement mats à leur surface; en les traitant par l'eau, on obtient l'acide chloromucique.

Si l'on dissout ce chlorure dans l'alcool absolu, on obtient par l'évaporation de magnifiques prismes d'éther chloromucique

$$\left.\begin{matrix}C^6H^2Cl^2O^2 \\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} O^2.$$

Le même éther s'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique une dissolution alcoolique d'acide chloromucique.

Le chlorure chloromucique, traité par le carbonate d'ammoniaque donne une poudre insoluble qui constitue probablement l'amide correspondante.

II. Acide saccharique. — L'action du perchlorure de phosphore sur cet acide, isomère de l'acide mucique, était intéressante à étudier; mais cet acide ne paraît pas pouvoir résister à cet agent; car, par leur mélange, on obtient une masse charbonneuse; néanmoins on évite en grande partie cette carbonisation en faisant le mélange très-lentement et en ajoutant l'acide par petites portions au perchlorure. Du saccharate de cadmium fut ainsi mélangé avec 6 équivalents de perchlorure, et le résidu de la distillation est une masse semi-fluide dont il est impossible de retirer un composé organique chloré.

III. Acide glycérique. — M. Beilstein, en faisant agir le chlorure de phosphore sur le glycérate de plomb, n'est arrivé à aucun résultat. L'acide glycérique versé sur du perchlorure de phosphore ne donne aucun résultat satisfaisant, mais en employant en même temps l'oxychlorure de phosphore qui n'a pas d'autre action sur l'acide glycérique que de le déshydrater complétement, il se produit une réaction plus calme; l'acide glycérique surnage l'oxychlorure et peut être mis, par l'agitation, peu à peu en contact avec le perchlorure; il faut refroidir d'abord le mélange, mais pour terminer l'opération il faut élever la température. Après la distillation de tout l'oxychlorure, le résidu fut traité par l'alcool pour transformer en éther le chlorure qui avait pu se former; en distillant à sec et traitant par l'eau le produit distillé, il se sépare un liquide bouillant à 150° et doué de l'odeur de l'éther chloropropionique. Cet éther, décomposé par la baryte, fournit des mamelons cristallisés d'un sel ayant la composition du chloropropionate de baryte

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4ClO \\ Ba\end{matrix}\right\} O.$$

L'acide retiré de ce sel est cristallisable, fusible à 65°, et a une grande tendance à se volatiliser. Traitée par un excès d'oxyde d'argent, sa solution fournit des cristaux d'un sel d'argent $C^3H^3AgO^4$; il faut, pour que ce sel se forme, que l'oxyde d'argent agisse non seulement en remplaçant Cl par HO, mais encore en cédant de l'oxygène. L'acide fourni par ce sel d'argent, $C^3H^4O^4$, renferme 2H de moins que l'acide glycérique; il est liquide.

Faits pour servir à l'histoire des acides glycolamidiques, par M. W. HEINTZ (1).

L'auteur a précédemment (2) exprimé la supposition que l'acide glycolique qui se forme lors de l'action de l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique, en même temps que le glycocolle et les acides di- et triglycolamique, provenait d'une portion d'acide monochloracétique non attaqué par l'ammoniaque et qui, par les opérations ultérieures, se transformait en acide glycolique. Néanmoins des recherches récentes lui ont montré que ce dernier acide est l'un des produits directs de l'action de l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique.

Pour séparer les différents produits de cette réaction, on les fait bouillir avec de l'hydrate de protoxyde de plomb; le précipité renferme les acides glycolique et triglycolamidique, tandis que le glycocolle et l'acide diglycolamidique restent en dissolution. Pour séparer les deux premiers, on fait bouillir le précipité plombique avec de l'acide sulfurique étendu, on sature l'excès d'acide par la baryte et on traite le précipité par l'eau bouillante; l'acide triglycolamidique cristallise en grande partie par le refroidissement de la liqueur filtrée; par l'évaporation on en obtient une nouvelle portion, et les eaux-mères renferment l'acide glycolique, qu'on transforme en sel de chaux insoluble dans l'alcool.

Quant au mélange de glycocolle et d'acide diglycolamidique, on le traite par l'hydrogène sulfuré pour enlever le plomb, puis on les transforme en sels de zinc; le diglycolamidate de zinc cristallise le premier, par le refroidissement de la liqueur bouillante. Enfin ces combinaisons zinciques, traitées chacune séparément par l'hydrogène sulfurè donnent le glycocolle et l'acide diglycolamidiqne à l'état de pureté.

L'acide diglycolamidique se dissout dans l'acide chlorhydrique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 213. Novembre 1865.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 330 (1863).

étendu; la liqueur concentrée fournit des lames quadrangulaires minces d'une combinaison de ces deux acides; ce chlorhydrate cristallise dans l'alcool en petits prismes; il est insoluble dans l'éther, qui le précipite de sa solution alcoolique. La solution alcoolique n'est pas précipitée par le chlorure de platine, mais si l'on ajoute ensuite de l'éther, il se précipite une masse orangée, sirupeuse.

La composition de ce chlorhydrate est exprimée par la formule :

$$C^4H^7AzO^4,HCl.$$

Ainsi l'acide diglycolamidique, quoique acide bibasique, peut cependant se comporter comme une ammoniaque. La formule rationnelle de l'acide diglycolamidique

$$Az\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{c} C^2H^2O \\ H \end{array}\right\}O \\ \left.\begin{array}{c} C^2H^2O \\ H \end{array}\right\}O \\ H \end{array}\right.$$

rend compte de cette double fonction.

L'acide diglycolamidique se combine aussi avec l'acide azotique. En soumettant à l'évaporation dans le vide sec une solution d'acide diglycolamidique avec une quantité équivalente d'acide azotique étendu, on obtient une masse cristalline, incolore et transparente ayant pour composition :

$$C^4H^7AzO^4,AzHO^3;$$

ce composé est très-déliquescent. L'alcool ajouté à sa solution aqueuse en sépare de l'acide diglycolamidique libre. Cette solution, évaporée au bain-marie, perd de l'acide azotique.

Lorsqu'on dissout à chaud de l'acide diglycolamidique dans une quantité équivalente d'acide sulfurique étendu, il cristallise par le refroidissement, à l'état de liberté; mais si l'on emploie 2 fois plus d'acide, la solution peut être évaporée à consistance sirupeuse; peu à peu ce résidu se remplit de fines aiguilles. Si, à la solution sirupeuse, on ajoute de l'alcool, il se produit un trouble qui disparaît lorsque l'on fait bouillir; par le refroidissement, il se dépose de petits cristaux prismatiques dont la quantité augmente par une addition d'éther. Ces cristaux, qui sont du sulfate *neutre* d'acide diglycolamidique, sont décomposés par l'eau; de l'acide diglycolamidique se sépare et il reste en solution un sulfate *acide*; l'alcool bouillant les décompose aussi en partie.

L'acide triglycolamidique se dissout aussi dans les acides chlorhy-

drique et sulfurique étendus; mais par l'addition de l'eau, il se sépare de nouveau en totalité à l'état de liberté. Lorsqu'on chauffe cet acide avec une très-petite quantité d'acide sulfurique, on obtient par le refroidissement une substance blanche qu'on peut dessécher facilement en la plaçant sur une plaque poreuse à l'abri de l'humidité. Cette masse est très-avide d'eau et se décompose à mesure qu'elle en absorbe.

L'acide triglycolamidique pulvérisé n'absorbe le gaz acide chlorhydrique ni à froid ni à 100°.

Action de l'amalgame de sodium sur l'acide hippurique, par M. R. OTTO (1).

Lorsqu'on fait agir l'amalgame de sodium sur l'acide hippurique dissous dans de la soude et formant une dissolution concentrée, jusqu'à décomposition complète de l'acide hippurique, qu'on neutralise approximativement par l'acide sulfurique, pour faire cristalliser le sulfate de soude, qui s'est produit, et qu'ensuite on ajoute de l'acide en excès, il se sépare des produits huileux, qui sont un mélange de deux acides que l'auteur appelle acide *hydrobenzurique* et acide *hydrobenzylurique*. Le premier se forme par l'addition de six atomes d'hydrogène à deux molécules d'acide hippurique

$$2C^9H^9AzO^3 + 6H = C^{18}H^{24}Az^2O^6$$

et le second, par l'addition de deux molécules d'acide hippurique à huit atomes d'hydrogène et élimination de glycocolle :

$$2C^9H^9AzO^3 + 8H = C^{16}H^{21}AzO^4 + C^2H^5AzO^2$$

Pour séparer ces deux acides, on les traite par l'éther pur qui dissout l'acide hydrobenzylurique seul; l'acide hydrobenzurique insoluble dans l'éther est dissous dans l'alcool absolu et traité par le charbon animal. Sa formule est

$$C^{18}H^{24}Az^2O^6;$$

il constitue une matière huileuse, qui cristallise au bout d'un certain temps; il est insoluble dans l'eau et l'éther, et soluble dans l'alcool absolu; il est soluble sans décomposition à froid dans les alcalis, les carbonates alcalins et les terres alcalines; à l'ébullition il se décompose avec formation de glycocolle. Sa dissolution ammoniacale

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 303. [Nouv. sér., t. LVIII.] Juin 1865.

forme avec différents sels métalliques des précipités qui se décomposent en partie à l'ébullition, et l'acide est mis en liberté. L'acétate de plomb donne un précipité blanc qui s'agglomère à l'ébullition; il s'élimine de l'acide. Le perchlorure de fer le précipite en brun, le sulfate de cuivre en blanc bleuâtre, le ferrocyanure de potassium en blanc.

L'acide azotique concentré agit fortement à chaud, et il se forme de l'essence d'amandes amères.

L'acide sulfurique de Nordhausen dissout l'acide hydrobenzurique à une douce chaleur, sans le colorer beaucoup; l'addition de l'eau précipite une résine soluble dans l'alcool.

L'acide hydrobenzylurique, purifié par plusieurs traitements par l'éther et par le charbon animal, constitue une huile légèrement colorée en jaune, qui, au bout de quelque temps, se prend en masse; il s'altère à l'air et finit par fournir un composé cristallisé.

L'auteur a constaté que l'acide hydrobenzylurique se forme aux dépens des éléments de l'acide hydrobenzurique et que sa production est précédée de celle de ce dernier; il s'est assuré en même temps que le produit final de l'action de l'hydrogène sur l'acide hippurique est de l'acide hydrobenzylurique.

L'acide hydrobenzylurique est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il est soluble dans les alcalis, et sa solution forme avec plusieurs sels métalliques des précipités que la chaleur décompose. Les alcalis et l'acide chlorhydrique concentré le décomposent à chaud.

L'acide azotique concentré agit fortement et détermine la formation d'essence d'amandes amères.

Action des alcalis sur l'acide hydrobenzylurique. — En faisant dissoudre l'acide hydrobenzylurique dans une lessive alcaline concentrée, et en faisant chauffer pendant quelque temps, on obtient, lorsqu'on soumet le mélange à la distillation, de l'alcool benzylique, qui, suivant l'auteur, bout de 204 à 205°. En sursaturant le résidu non volatil par l'acide chlorhydrique, on met en liberté des produits huileux, qui cristallisent, qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave et qu'on fait dissoudre dans un lait de chaux, la liqueur filtrée renferme du glycocolle. La dissolution des produits cristallins dans le lait de chaux est traitée à l'ébullition par l'acide carbonique, qui précipite la chaux en excès. Par le refroidissement, il cristallise un sel en aiguilles blanches ayant pour composition :

$$C^7H^9CaO^2.$$

L'acide $C^7H^{10}O^2$, qui renferme 4 atomes d'hydrogène de plus que l'acide benzoïque, est l'acide hydrobenzoïque (1). Sa formation ainsi que celle des produits qui l'accompagnent est expliquée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide hydrobenzylurique.}}{C^{16}H^{21}AzO^4} + H^2O = \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^7H^8O}, + \underset{\text{Acide hydrobenzoïque.}}{C^7H^{10}O^2}$$

L'acide hydrobenzoïque est instable et altéré par l'oxygène de l'air ; lorsqu'on fait cristalliser une seconde fois son sel de chaux, on remarque qu'il se transforme, par suite d'une perte d'hydrogène, dans l'acide $C^{14}H^{18}O^4$ en vertu de l'équation suivante :

$$2(C^7H^{10}O^2) + O = C^{14}H^{18}O^4 + H^2O.$$

Le sel de chaux de ce nouvel acide forme de petites aiguilles blanches solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillants.

L'acide $C^{14}H^{18}O^4$, sous l'influence de l'oxygène de l'air, perd encore de l'hydrogène et donne l'acide $C^7H^8O^2$. Ce dernier ressemble à l'acide benzoïque, mais en diffère par quelques propriétés. Son point de fusion est inférieur à celui de l'acide benzoïque, et il a une odeur excessivement désagréable. Plusieurs cristallisations dans l'eau chaude le transforment en acide benzoïque.

Les eaux-mères d'hydrobenzoate de chaux fournissent, lorsqu'on les évapore, trois espèces de cristaux :

A, petites aiguilles.

B, croûtes et mamelons épais ayant l'apparence de la porcelaine.

C, bouillie de cristaux.

Le sel C, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide *hydroxybenzylurique* $C^{16}H^{21}AzO^5$, qui renferme une molécule d'oxygène de plus que l'acide hydrobenzylurique. Cet acide constitue une masse cristalline molle comme de la cire ; lorsqu'il est humide, il a une odeur désagréable ; il fond entre 60 et 70 degrés, est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau le précipite de ses dissolutions à l'état huileux. Les alcalis le dissolvent à froid ; ces dissolutions donnent avec les sels de plomb, d'argent et de mercure, des précipités blancs, avec les sels de peroxyde de fer un précipité brun. L'acide hydroxybenzylurique se dissout à une douce chaleur dans les acides azotique et sulfurique concentrés : avec le premier il fournit un liquide jaunâtre, l'eau en précipite des

(1) M. Hermann a obtenu ce même acide par l'action de l'hydrogène sur l'acide benzoïque (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., 1865, t. IV, p. 124.

gouttes huileuses, qui ont l'odeur de l'essence d'amandes amères; avec le second il donne une dissolution d'un rouge cerise; les hydroxybenzylurates se comportent de la même manière avec l'acide sulfurique; en étendant d'eau, la coloration disparaît.

L'hydroxybenzylurate de calcium est plus soluble dans l'eau que dans l'alcool. Il cristallise difficilement en petites aiguilles. Sa composition est exprimée par $\mathrm{C^{16}H^{19}Ca^2AzO^5} + 3H^2O$.

Le sel B a pour composition $\mathrm{C^{16}H^{17}Ca^2AzO^4}$. L'acide $\mathrm{C^{16}H^{19}AzO^4}$ se transforme facilement, au contact de l'eau, en acide hydroxybenzylurique, et celui-ci, dans le vide sec, perd H^2O et régénère l'acide

$$\mathrm{C^{16}H^{19}AzO^4}.$$

Ce dernier acide fond entre 70 et 75 degrés; son sel de chaux est moins soluble que l'hydroxybenzylurate correspondant. En chauffant les hydroxybenzylurates, on ne leur fait pas perdre H^2O et on ne les transforme pas en sels de l'acide $\mathrm{C^{16}H^{19}AzO^4}$.

Il existe un acide intermédiaire entre les deux acides dont la description précède; l'acide hydroxybenzylurique, en perdant une demi-molécule d'eau, donne un composé dont la formule doublée est

$$\mathrm{C^{32}H^{40}Az^2O^9}.$$

L'auteur en a reconnu la présence dans un échantillon d'acide hydrobenzylurique décomposé par l'oxygène et traité par un lait de chaux.

Le sel de chaux a pour composition : $\mathrm{C^{32}H^{37}Ca^3Az^2O^9} + 4\,{}^1/_2\,H^2O$.

Action des alcalis sur l'acide hydroxybenzylurique. — L'acide hydroxybenzylurique est décomposé à chaud par les alcalis en acide *hydroxybibenzylurique*, glycocolle et alcool benzylique :

$$2(\mathrm{C^{16}H^{21}AzO^5}) + H^2O = 2(\mathrm{C^2H^5AzO^2}) + 2\mathrm{C^7H^8O} + \mathrm{C^{14}H^{18}O^5}.$$

On introduit de l'hydroxybenzylurate de chaux dans une lessive concentrée et bouillante de potasse; de cette manière on évite autant que possible le contact de l'oxygène de l'air, qui décompose l'acide qui se forme; on verse le mélange dans l'acide chlorhydrique et on fait refroidir, il se concrète de l'acide hydroxybenzoïque, qu'on ajoute rapidement à de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi l'éther :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^{14}H^{16}O^3}\\ (\mathrm{C^2H^5})^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$$

bouillant de 205 à 207 degrés. Il constitue un liquide limpide, plus dense que l'eau, d'une odeur très-désagréable, rappelant les fleurs de

sureau et pénétrant les vêtements. Il est insoluble dans l'eau, miscible en toute proportion à l'alcool et à l'éther.

Le sel de chaux $\mathrm{C^{14}H^{16}Ca^{2}O^{5}}$ cristallise en petites aiguilles blanches.

L'auteur a reconnu que par l'action de l'oxygène de l'air il se forme les acides $\mathrm{C^{14}H^{16}O^{4}}$ et $\mathrm{C^{14}H^{14}O^{4}}$, aux dépens des éléments de l'acide hydroxybibenzoïque ; les équations suivantes rendent compte de leur production :

$$\mathrm{C^{14}H^{18}O^{5} - H^{2}O = C^{14}H^{16}O^{4}}.$$
$$\mathrm{C^{14}H^{18}O^{5} + O = C^{14}H^{14}O^{4} + 2H^{2}O}.$$

Le sel de chaux désigné par A et signalé plus haut est un mélange de produits de décomposition des acides hydrobenzoïque et hydroxybibenzoïque.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide hydrobenzylurique. — Il se forme du glycocolle, du chlorure benzylique et un acide non azoté, qui se transforme facilement en acide hydroxybibenzoïque.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide hydrobenzurique. — Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps de l'acide hydrobenzurique avec de l'acide chlorhydrique, il se forme du glycocolle et un acide nouveau :

$$\mathrm{C^{18}H^{24}O^{6} + 2H^{2}O = 2C^{2}H^{5}AzO^{2} + C^{14}H^{18}O^{4}}.$$

La réaction n'est pas en réalité aussi nette que l'exprime cette équation : il se forme des produits chlorés et azotés. L'acide $\mathrm{C^{14}H^{18}O^{4}}$ s'altère à l'air en perdant successivement une demi-molécule et une molécule entière d'eau ; il se rapproche par ce caractère de l'acide hydrobenzoïque et des acides qui en dérivent par oxydation.

Sur un nouveau dérivé de l'acide urique, l'acide malobiurique, par M. BAEYER (1).

L'acide barbiturique, chauffé pendant longtemps entre 150 et 170° avec plusieurs fois son poids d'urée, s'y combine en donnant le sel ammoniacal de l'acide *malobiurique* :

$$\underset{\text{Acide barbiturique.}}{\mathrm{C^{4}H^{4}Az^{2}O^{3}}} + \underset{\text{Urée.}}{\mathrm{CH^{4}Az^{2}O}} = \underset{\text{Malobiurate d'ammoniaque.}}{\mathrm{C^{5}H^{4}(AzH^{4})Az^{3}O^{4}}}$$

Comme l'acide barbiturique est lui-même une urée composée, la formation de l'acide malobiurique correspond tout à fait à la formation

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 312. Septembre 1865.

du biuret; et l'acide malobiurique n'est autre chose que le *malonyl-biuret* :

$$\left.\begin{matrix}(CO)^2\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}(CO)^2\\ C^3H^2O^2\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3.$$

Biuret. Acide malobiurique.

Le malobiurate d'ammoniaque brut est une masse grenue d'un blanc sale; transformé en sel de potasse, l'acide chlorhydrique met en liberté l'acide malobiurique à l'état d'un précipité grenu qu'on purifie par plusieurs dissolutions dans la potasse et précipitations par l'acide chlorhydrique. Son analyse conduit à la formule

$$C^5H^5Az^3O^4.$$

Cet acide ressemble à l'acide bibarbiturique qu'on obtient par l'action de la chaleur sur l'acide barbiturique; il est seulement plus grenu, plus soluble dans l'eau et ne donne pas de bromure jaune par l'action du brome, mais se dissout en totalité. Ses sels sont amorphes ou constituent des précipités cristallins. L'acide azotique transforme l'acide malobiurique en acide diliturique.

Sur un produit d'oxydation de l'érythrite, par **M. E. SELL** (1).

Lorsqu'on fait dissoudre 30 gr. d'érythrite dans 250 à 300 gr. d'eau et qu'on chauffe la solution avec 15 à 20 gr. de noir de platine mêlé à de la pierre ponce, dans une capsule de porcelaine, la liqueur devient bientôt fortement acide. Lorsque toute l'érythrite est transformée, on filtre; on évapore le liquide au bain-marie jusqu'à la moitié de son volume et on le précipite par le sous-acétate de plomb. Ce précipité est blanc-jaunâtre; on le délaye dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On change de nouveau cet acide en sel de plomb et on répète cinq à six fois cette double transformation. La solution acide est incolore, mais elle brunit par l'évaporation au bain-marie en développant l'odeur du caramel. Après avoir évaporé la liqueur à consistance sirupeuse, on la met sous la cloche de la machine pneumatique; elle se prend alors en une masse cristalline formée de longues aiguilles empâtées dans un sirop épais et qui disparaissent très-peu de temps après leur exposition à l'air.

L'analyse de l'acide est donc impossible; les nombres obtenus pour le sel de plomb conduisent à la formule :

$$C^8H^{13}O^{11}Pb^3.$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 741 (1865).

On peut admettre que la substance analysée est un sel basique de la forme

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^4O\\H^2Pb^2\end{matrix}\right\}O^4\right) + PbHO,$$

ce qui donnerait pour l'acide la formule :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O\\H^4\end{matrix}\right\}O^4.$$

Il ne se forme pas d'acide oxalique dans cette réaction. Les sels de ce nouvel acide sont presque tous solubles; avec l'azotate d'argent la solution de cet acide donne un précipité blanc qui noircit au bout de quelques minutes. L'action de l'acide azotique sur l'érythrite donne de l'acide oxalique associé à l'acide nouveau qui fait l'objet de cette note.

Action de l'acide monobromacétique sur l'aniline, par MM. C. MICHAELSON et E. LIPPMANN (1).

Les auteurs ont cherché à obtenir le *phénylglycocolle* en vue d'en dériver l'acide anisique par une réaction semblable à celle qui a fourni à M. Strecker l'acide glycolique en partant du glycocolle. L'acide anisique pourrait en effet être considéré comme de l'acide phénylglycolique $C^2H^2(C^6H^5)O^3$.

Ils ont fait réagir l'acide monobromacétique sur l'aniline. Deux équivalents d'aniline pure ont été dissous dans l'éther anhydre, et l'on a ajouté peu à peu un équivalent de l'acide en ayant soin de refroidir. On obtient ainsi une masse jaune, peu cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Les cristaux ainsi obtenus sont du bromhydrate d'aniline C^6H^7Az,BrH, mais il se forme en même temps du *phénylglycocolle*.

Pour séparer ce produit du bromhydrate d'aniline, on met à profit la moindre solubilité du bromhydrate dans l'eau. Les eaux-mères aqueuses contiennent le phényglycocolle qu'on achève de purifier en détruisant le reste du bromhydrate d'aniline par un peu d'oxyde d'argent et en faisant cristalliser après avoir éliminé l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré.

Le phénylglycocolle forme de petits cristaux fusibles à 100°, assez solubles dans l'eau, moins solubles dans l'éther. La solution aqueuse rougit le tournesol et dissout divers oxydes métalliques.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 739 (1865).

Le phénylglycocolle a donné à l'anayse des nombres qui correspondent à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ H \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} Az.$$

L'équation suivante rend compte de la réaction qui fournit simultanément le phénylglycocolle et le bromhydrate d'aniline :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2BrO \\ H \end{matrix}\right\} O + 2\left(\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right) = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzBrH + \left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ H \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} Az.$$

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz (1).

Essais de préparation des ammoniaques composées,
par M. WELTZIEN (2).

Les alcools éthylique ou méthylique, chauffés à 300° avec de l'ammoniaque, ne donnent ni éthylamine ni méthylamine; ces ammoniaques composées ne prennent pas davantage naissance lorsqu'on traite par l'anhydride phosphorique des solutions concentrées de gaz ammoniac dans les alcools correspondants.

L'auteur a ensuite essayé de produire l'éthylate d'ammonium, pensant que ce composé, en perdant de l'eau, donnerait de l'éthylamine. A cet effet, il a fait agir l'éthylate de sodium sur le sel ammoniac ou sur l'iodure d'ammonium :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O + AzH^4I = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O + NaI.$$

La réaction a lieu très-tranquillement, mais déjà à la température ordinaire il se dégage de l'ammoniaque.

La liqueur traitée par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, puis distillée avec de la potasse, ne donne pas trace d'ammoniaque composée; l'éthylate d'ammonium paraît donc ne pas pouvoir exister. La masse provenant de la réaction primitive, traitée par l'anhydride phosphorique, ne donne pas non plus d'éthylamine, mais il s'y forme des cristaux de pyrophosphate d'éthyle et d'ammonium

$$(C^2H^5)^2(AzH^4)^2,Ph^2O^7.$$

(1) M. C. Michaelson a été récemment enlevé à la science et à ses amis dans le cours d'un voyage en Egypte. (*Rédact.*)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 167. Novembre 1865.

Essai de préparation des phosphines, par M. WELTZIEN (1).

L'auteur a cherché à obtenir les phosphines méthylique et éthylique en mettant en présence le phosphure de cuivre Ph^2Cu^3 sur les iodures de méthyle et d'éthyle, mais il n'y a aucune action. Ce phosphure n'agit pas davantage sur le cyanure d'éthyle; on sait pourtant que ce phosphure est décomposé par le cyanure de potassium en donnant de l'hydrogène phosphoré.

Sur la lactimide, par M. J. PREUX (2).

Lorsqu'on fait chauffer de l'alanine entre 180 et 200 degrés dans un courant d'acide chlorhydrique sec, elle forme d'abord un chlorhydrate qui entre en fusion, puis elle dégage de l'eau. Il se forme une matière qu'on fait dissoudre dans l'eau, et bouillir avec de l'hydrate d'oxyde de plomb; on filtre pour séparer le chlorure de plomb basique et on précipite le plomb dans la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, on obtient un liquide qu'on évapore à siccité, on reprend le résidu par l'alcool absolu et on a finalement la lactimide en cristaux transparents, incolores, sous la forme d'aiguilles et de feuilles, fondant à 275 degrés. Chauffée avec précaution, la lactimide se sublime; mais chauffée rapidement elle se décompose en partie, laisse un résidu charbonneux et dégage de l'aldéhyde et de l'ammoniaque. Sa composition est exprimée par $C^6H^5AzO^2$, et l'équation suivante rend compte de sa formation :

$$C^6H^5AzO^2 = C^6H^7AzO^4 - 2HO.$$

Il se forme, en même temps, de l'éthylamine :

$$C^6H^7AzO^4 = C^4H^7Az + 2CO^2.$$

M. Limpricht (3) avait déjà constaté la production de l'éthylamine dans la distillation sèche de l'alanine (4).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 168.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 372. [Nouv. sér., t. LVIII.] Juin 1865.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie* t. CI, p. 295.

(4) Voir plus bas (p. 390) le travail de M. Rohler sur la leucinimide.

Sur l'hydrazoaniline, par M. A. HAARHAUS (1).

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium à une dissolution alcoolique de nitraniline, elle se colore légèrement et il se sépare un précipité jaune brun peu soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau, et soluble dans l'acide chlorhydrique (2). On filtre à chaud, on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool; on obtient ainsi de l'*hydrazoaniline* en belles aiguilles cristallines d'un jaune d'or. Sa composition est exprimée par

$$C^{24}H^{14}Az^{4}.$$

L'hydrazo-aniline est une base assez énergique; elle fond un peu au-dessous de 140° centig., et se sublime en grande partie sans décomposition à une température plus élevée. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et donne des sels cristallisés avec les acides.

En ajoutant de l'acide sulfurique à une dissolution alcoolique d'hydrazo-aniline moyennement concentrée, il se forme un précipité jaune cristallin de sulfate d'hydrazoaniline. Ce sel est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa composition est :

$$C^{24}H^{14}Az^{4}2(SHO^{4}).$$

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une dissolution alcoolique d'hydrazoaniline, il se sépare de petites feuilles cristallines brillantes comme de l'or mussif, qui sont du chlorhydrate d'hydrazoaniline.

Il est soluble dans l'eau froide et bouillante, moins soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther. Sa composition est :

$$C^{24}H^{24}Az^{4},2HCl.$$

L'azotate s'obtient d'une manière analogue; il se présente sous la forme d'aiguilles colorées en jaune, solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlorhydrate d'hydrazoaniline donne avec le chlorure de platine un précipité couleur de chair; il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa composition est :

$$2PtCl^{2} + C^{24}H^{14}Az^{4} + 2HCl.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 162. [Nouv. sér., t. LIX.] Juillet 1865.

(2) Ce composé n'a pas été examiné et pourrait bien être de l'azo-aniline

$$C^{24}H^{12}Az^{4}.$$

Il existe une modification isomérique de la nitraniline, la bêtanitraniline ; celle-ci ne donne pas de combinaison cristallisée, lorsqu'on la traite par l'amalgame de sodium, mais une matière résineuse d'un brun noir.

Sur un dérivé de la naphtaline isomère de l'alizarine, par MM. C. A. MARTIUS et P. GRIESS (1).

En réduisant l'alcool naphtylique-binitré $C^{10}H^6(AzO^2)^2O$ (2) par de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient le composé :

$$C^{10}H^6(AzH^2)^2O,HCl\text{-}Sn^2Cl^2,$$

cristallisant en beaux prismes. La base $C^{10}H^6(AzH^2)^2O$ que renferme cette combinaison est très-instable et n'a pu encore être isolée à l'état de pureté. Lorsqu'on fait dissoudre ce composé dans l'eau, qu'on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et qu'on sursature la dissolution par la potasse en évitant l'accès de l'air, il ne se forme pas de dépôt ; mais si l'oxygène de l'air peut agir, il se forme une base cristalline jaune dont la formule est $C^{10}H^8Az^2O$. Les sels sont peu altérables, cristallisés et offrant de belles couleurs. Une dissolution alcoolique ou aqueuse soumise à l'ébullition se décompose d'après l'équation suivante :

$$C^{10}H^8Az^2O + H^2O = C^{10}H^7AzO^2 + AzH^3.$$

Le composé $C^{10}H^7AzO^2$ cristallisé, est d'un beau rouge jaune; il est neutre et n'est altéré à froid ni par l'acide chlorhydrique, ni par la potasse. L'acide chlorhydrique bouillant le décompose en vertu de l'équation :

$$C^{10}H^7AzO^2 + H^2O = C^{10}H^6O^3 + AzH^3.$$

Le composé $C^{10}H^6O^3$ cristallise en aiguilles et en feuilles jaunes ; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther. Il a la même composition centésimale que l'alizarine et lui ressemble par quelques-unes de ses propriétés ; ainsi il peut être sublimé et peut être transformé par l'acide azotique bouillant en acides phtalique et oxalique. Il se distingue de l'alizarine en ce qu'il donne avec l'ammoniaque une dissolution d'un rouge jaune, que le chlorure de baryum ne précipite pas. Il teint la laine et la soie en jaune, mais

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 375. [Nouv. sér., t. LVIII] Juin 1865.

(2) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

n'a pas d'action sur le coton mordancé avec l'alumine; il se combine aux bases; quelques-uns de ses sels s'obtiennent sous la forme de beaux cristaux (1).

Sur un nouveau dérivé de la leucine, par M. A. KOHLER (2).

L'auteur recommande de purifier la leucine au moyen de l'acétate de cuivre, qui précipite les dissolutions même étendues de leucine; il se forme un dépôt cristallin d'un bleu foncé, insoluble dans l'eau. On débarrasse de cette manière la leucine d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique.

En chauffant la leucine peu à peu de 220 à 230 degrés et en la soumettant à l'action lente d'un courant de gaz acide chlorhydrique sec, on la transforme en une masse cristalline brunâtre, et il se dégage jusqu'à 20 p. % d'eau. Cette matière est soluble dans l'alcool et peut être obtenue sous la forme de fines aiguilles blanches, qui, lorsqu'on les chauffe, se subliment en flocons blancs cotonneux. Ils sont insolubles, même à l'ébullition, dans l'eau, l'ammoniaque, la potasse et les acides faibles; ils sont solubles sans altération dans l'acide azotique concentré. Leur composition est exprimée par la formule

$$C^6H^{11}AzO$$

(1) Les auteurs font remarquer les rapports qui existent entre les deux séries suivantes :

$C^{10}H^8$. Naphtaline.	C^3H^8. Hydrure de propyle.
$C^{10}H^8O$. Alcool naphtylique.	C^3H^8O. Alcool propylique.
$C^{10}H^{10}Az^2O$. Base du composé stannique.	$C^3H^{10}Az^2O$. Inconnu.
$C^{10}H^8Az^2O$. Deuxième base.	$C^3H^8Az^2O$. Inconnu.
$C^{10}H^7AzO^2$. Aiguilles jaune-rouge.	$C^3H^7AzO^2$. Lactamide.
$C^{10}H^6O^2$. Inconnu.	$C^3H^6O^2$. Acide propionique.
$C^{10}H^6O^3$. Acide isomère de l'alizarine.	$C^3H^6O^3$. Acide lactique.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 367. [Nouv. sér., t. LVIII.] Juin 1865.

et dérive de la leucine ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$Ꞓ^6H^{13}AzꝊ^2 = Ꞓ^6H^{11}AzꝊ + H^2Ꝋ.$$

Ce corps est le *nitrile leucique* (1) et peut être rapporté au type ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}(Ꞓ^6H^{10}Ꝋ)'' \\ H\end{matrix}\right\}Az.$$

Comme les acides monoatomiques donnent seuls des nitriles, l'auteur propose de remplacer le nom de nitrile leucique par celui de *leucinimide*.

Si, dans la réaction en question, il ne se formait que de la leucinimide, il ne devrait y avoir que 14 °/₀ de perte d'eau ; mais il s'en dégage en réalité environ 20 °/₀; une décomposition secondaire donne naissance à de l'amylamine :

$$Ꞓ^6H^{13}AzꝊ^2 = Ꞓ^5H^{13}Az + ꞒꝊ^2.$$

La chaleur seule fait déjà éprouver la même altération à la leucine, ainsi que l'a fait voir M. Schwanert (2).

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Fonctions des feuilles, par M. BOUSSINGAULT (3).

I. Le gaz oxyde de carbone pur ou dilué dans un gaz inerte n'est pas décomposé par les parties vertes des végétaux soumis à l'action solaire.

L'oxyde de carbone et l'hydrogène protocarboné, agissant comme gaz inertes, déterminent la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles, ainsi que le font l'air, l'azote et l'hydrogène.

Cette inertie du gaz oxyde de carbone à l'égard des parties vertes des plantes corrobore l'opinion d'après laquelle les feuilles décomposent simultanément de l'eau et de l'acide carbonique qu'elles transforment en oxyde de carbone :

$$CO^2,HO = CO,H,O^2,$$

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 258, et t. IV, p. 26.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CII, p. 224. — Voir plus haut (p. 387) le travail de M. Preux sur la lactimide.

(3) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 493 (1865).

CO,H exprimant que le carbone est uni aux éléments de l'eau comme dans la cellulose, l'amidon, le sucre; en un mot, dans les principes élaborés par les feuilles et dont la composition est représentée par du carbone et de l'eau. Ces expériences ont été faites sur des feuilles de laurier-cerise qu'on exposait au soleil pendant cinq heures.

II. *Limites de la faculté décomposante des feuilles.* — Une feuille détachée de la plante après le coucher du soleil, maintenue pendant vingt-quatre heures à l'air libre, le pédicule dans l'eau ou dans un volume limité d'air atmosphérique, soit à l'ombre, soit à l'obscurité, ne perd pas la faculté de décomposer l'acide carbonique.

Mais comme dans les premières expériences faites à ce sujet sur des feuilles de laurier-rose, les feuilles avaient décomposé la totalité de l'acide carbonique dont leur atmosphère était pourvue, ces expériences ne prouvent pas que cette faculté n'ait pas été atténuée, et, en raison de cette même circonstance elles ne donnent pas la limite de leur pouvoir décomposant.

M. Boussingault fit alors six nouvelles expériences.

Il plaça, pendant une journée, au soleil, une feuille de laurier-rose dans un mélange d'air et d'acide carbonique renfermant environ deux volumes d'air pour un volume d'acide, carbonique; puis après avoir conservé la feuille pendant la nuit dans un volume d'air limité, ou bien le pédicule dans l'eau, il l'exposa de nouveau au soleil dans un mélange d'air et d'acide carbonique fait dans les mêmes proportions.

Il constata que dans ces circonstances la limite de décomposition d'acide carbonique ou, si l'on veut, d'émission d'oxygène, était de $1^{c.c.},14$ par centimètre carré de feuille, et que les conditions diverses dans lesquelles les feuilles étaient conservées, après avoir été détachées de la plante, n'avaient pas d'influence sur cette limite. Mais il faut remarquer que dans ces conditions les feuilles ne pouvaient pas se dessécher. M. Boussingault a reconnu dans la suite de ses recherches que les feuilles qu'on exposait à l'air libre, à l'obscurité, à l'ombre, ou au soleil sans prendre cette précaution, perdaient graduellement, avec l'eau qui en émanait, la propriété de décomposer le gaz acide carbonique.

III. *Effets de la dessiccation sur la faculté décomposante des feuilles.* — De nouvelles expériences portant sur des feuilles sèches (2) ont dé-

(1) Boussingault, *Économie rurale*, t. I, p. 83.

(2) L'une a été faite notamment sur une feuille de laurier-cerise prise dans l'herbier de Vaillant et qui y était déposée depuis un siècle.

montré à l'auteur que, contre sa prévision, les feuilles séchées, bien qu'ayant conservé la couleur verte, ne fonctionnent plus, soit dans l'eau chargée d'acide carbonique, soit après les avoir humectées, dans une atmosphère pourvue de ce gaz. Il reconnut aussi que les feuilles desséchées ne reprennent plus l'eau constitutive des feuilles fraîches soit qu'on procède par voie d'imbibition, soit que les feuilles restent pendant un temps très-long dans une atmosphère chaude et saturée de vapeur aqueuse.

M. Jodin a reconnu aussi de son côté l'atténuation et même la disparition de la faculté décomposante dans les feuilles par l'effet de leur dessiccation.

Dans l'opinion de M. Boussingault, la feuille que l'on dessèche meurt parce qu'elle cesse de respirer; les expériences suivantes (1) vont montrer qu'il est possible de la tuer en suspendant sa respiration pendant quelque temps, et cela sans que la cellule soit altérée, sans que l'eau de son organisme soit éliminée, sans que la chromule qui la colore soit sensiblement modifiée.

C'est ce que l'auteur appelle l'asphyxie des feuilles.

IV. Les feuilles dans l'obscurité forment avec l'oxygène de l'air du gaz acide carbonique qui se mêle à l'atmosphère ambiante, si leur parenchyme n'est ni assez épais, ni assez aqueux pour le retenir, comme il arrive avec les plantes grasses. Ayant déterminé ce qu'une surface donnée de feuilles émet d'oxygène, à la lumière, sous l'influence de l'acide carbonique et de l'eau, l'auteur a cherché dans une quatrième série d'expériences ce que ces mêmes feuilles produiraient d'acide carbonique dans l'obscurité.

Comme on pouvait le prévoir, à surface égale et pour des temps égaux, une feuille, à la lumière, décompose beaucoup plus d'acide carbonique qu'elle n'en fournit dans l'obscurité. La différence est considérable. Dix-huit expériences faites entre le 30 juin et le 27 août, dans les circonstances les plus favorables, dans des atmosphères riches en acide carbonique, entre huit heures du matin et cinq heures du soir, établirent que, au soleil, un mètre carré de feuilles de laurier décompose en moyenne $1^{\text{lit.}},108$ de gaz acide carbonique par heure; le maximum a été $2^{\text{lit.}},22$; le minimum a été $0^{\text{lit.}},82$. Dans l'air, à l'obscurité, d'après quelques expériences seulement, on a trouvé que 1 mètre carré des mêmes feuilles a formé, en moyenne, $0^{\text{lit.}},07$ d'acide carbonique par heure : le maximum a été $0^{\text{lit.}},085$; le minimum a été $0^{\text{lit.}},063$.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 605 (1865).

V. *Asphyxie des feuilles.* — Les feuilles placées au soleil dans le gaz carbonique finissent par se constituer une atmosphère respirable en décomposant cet acide carbonique. Il n'en est plus ainsi en l'absence de la lumière : après un laps de temps plus ou moins long les feuilles perdent leur faculté décomposante, et malgré l'apparence de santé que leur donnent la fermeté du tissu et l'intensité de la couleur verte, elles sont mortes.

Une feuille de laurier-cerise ayant une surface de $36^{c.\,q.}$, cueillie à neuf heures, a été exposée au soleil jusqu'à trois heures dans :

Air atmosphérique	$56^{c.c.},7$
Acide carbonique	$28^{c.c.},9$

elle a décomposé $18^{c.c.},7$ de cet acide.

Une feuille similaire cueillie le soir à neuf heures, conservée à l'obscurité dans l'acide carbonique jusqu'au lendemain matin à neuf heures, a été exposée ensuite au soleil jusqu'à trois heures dans :

Air atmosphérique	$69^{c.c.},9$
Acide carbonique	$29^{c.c.},5$

$1^{c.c.},5$ d'acide carbonique a seulement été décomposé.

En prolongeant le séjour de la feuille dans l'acide carbonique pendant soixante-douze heures, à l'obscurité, la faculté décomposante avait été totalement détruite. Les feuilles, après avoir été confinées dans l'hydrogène, dans l'azote, dans l'hydrogène protocarboné, ont perdu, comme dans l'acide carbonique, leur faculté décomposante. On peut attribuer la perte de cette faculté à ce qu'elles ont été privées pendant trop longtemps de l'oxygène qui leur est indispensable pour élaborer de l'acide carbonique par une combustion lente, en un mot pour respirer; elles ont été asphyxiées. En effet, rien de semblable n'a lieu lorsque les feuilles sont séquestrées à l'obscurité dans une atmosphère respirable; elles en sortent avec l'aptitude à fonctionner durant le jour comme elles fonctionnaient durant la nuit; elles produisent de l'oxygène en présence de l'acide carbonique, et de l'acide carbonique en présence de l'oxygène; mais pour exercer ces deux fonctions opposées, il faut qu'elle conservent leur vitalité.

VI. *Actions de certaines vapeurs sur les feuilles* (1). — Des expériences, peu nombreuses à la vérité, portent M. Boussingault à croire qu'en général les vapeurs des essences végétales n'ont pas une action délétère bien prononcée sur les feuilles, en tant que par leur nature ces

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 657 (1865).

huiles n'absorbent pas rapidement l'oxygène de l'atmosphère où les feuilles sont confinées. Cela se comprend jusqu'à un certain point, puisque ces substances sont élaborées par des plantes. A la lumière, l'essence de térébenthine atténue, sans l'enlever complétement, la faculté décomposante des feuilles de laurier. De deux feuilles semblables, exposées aux mêmes intensités de lumière et de température, celle qui a fonctionné sous l'influence de la térébenthine a décomposé un tiers en moins d'acide carbonique.

La vapeur de mercure est délétère pour les feuilles. Des feuilles confinées dans l'air, sous une cloche posée sur le mercure, perdirent la faculté de décomposer l'acide carbonique lorsqu'on les exposa à la lumière. L'effet de cette vapeur paraît se manifester surtout, sur le principe, ou, si l'on veut, sur l'organe qui détermine la décomposition du gaz carbonique par les parties vertes des végétaux. Du moins, M. Boussingault a constaté qu'une feuille, maintenue, à l'obscurité, dans l'air en contact avec le mercure, transforme tout autant d'oxygène en acide carbonique qu'une feuille similaire placée dans l'air à l'abri du mercure.

VII. *Feuille attenante à l'arbuste fonctionnant à la lumière dans un volume très-limité d'air.* — L'auteur s'est proposé de rechercher quelle modification une feuille fait subir à l'air atmosphérique pendant le jour.

Une cuve à mercure ayant été installée près d'un grand laurier-rose, on a fait fléchir une branche de manière qu'une feuille vigoureuse située à son extrémité, pénétrât dans une cloche graduée contenant de l'air. La surface du métal avait été recouverte d'eau.

Cette feuille pesait 2^{gr},36; elle avait 52$^{c.q.}$,94 de surface. En 7 heures d'exposition au soleil elle n'a introduit dans la cloche que 2$^{c.c.}$ d'acide carbonique changé en gaz oxygène par la lumière. Or, si l'on considère qu'une feuille de laurier-rose, ayant une surface de 52$^{c.q.}$9, eût donné au minimum dans les mêmes conditions de temps, de chaleur et de lumière, dans une atmosphère suffisamment pourvue d'acide carbonique, 28 à 30$^{c.c.}$ d'oxygène, on conviendra que dans cette expérience la faculté décomposante n'a dû être que bien peu diminuée.

Cet oxygène émis par la feuille provenait de l'acide carbonique renfermé soit dans son parenchyme, soit, ce qui est plus probable, dans l'ensemble des tissus de l'arbuste; cependant il n'était pas superflu de le constater.

Une branche de laurier-rose a été dépouillée de feuilles à son extrémité; on a fait une section à cette extrémité, puis on l'a fait pénétrer

à la partie supérieure d'une cloche graduée pleine de mercure et placée sur la cuve recouverte d'eau. Par cette disposition le sommet de la branche, engagé sous la cloche, était soumis à une succion déterminée par la colonne de mercure. Aussitôt que l'appareil fut installé, on vit sortir de la section une petite bulle de gaz; le dégagement fut lent, la force de succion diminuant à mesure que le gaz se rassemblait. L'expérience dura 23 heures. On a obtenu 76c.c.,93 de gaz; il était sorti avec un débit moyen de 3c.c.,3 par heure.

Ce gaz renferme :

Azote	88,01
Oxygène	6,64
Acide carbonique	5,35
	100,00;

il rappelle par sa composition l'air confiné d'une terre fortement fumée.

« Nul doute, dit M. Boussingault, qu'un pareil gaz en pénétrant dans les feuilles avec la séve, n'apporte à l'organisme végétal du carbone ou de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène résultant de la décomposition simultanée de l'acide carbonique et de l'eau : CO^2 et HO, donnant lieu à une émission d'oxygène O^2, à CO et H, exprimant la composition brute du glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$, qui, en fixant ou en abandonnant les éléments de l'eau, peut donner naissance à ces corps qu'on s'est cru autorisé à désigner sous le nom d'hydrates de carbone, tels que le sucre, l'amidon, le ligneux, et que, par le fait, une feuille élabore aussitôt qu'elle est frappée par un rayon de lumière.

« ..... Si l'on envisage la vie végétale dans son ensemble, on est convaincu que la feuille est la première étape de la formation des glucosides qui, plus ou moins modifiés, se trouvent répartis dans les diverses parties de l'organisme ; c'est la feuille qui les élabore aux dépens de l'acide carbonique et de l'eau. »

Sur l'épuisement physiologique et la vitalité de la levûre de bière, par M. A. BÉCHAMP (1)

Pour mesurer cet épuisement, l'auteur dose l'acide phosphorique que la levûre élimine en dévorant ses propres tissus lorsqu'on la force à vivre dans l'eau distillée.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 689 (1865).

En premier lieu M. Béchamp a déterminé l'acide phosphorique qui pouvait se trouver dans les matières qui adhèrent à la levûre, en délayant cette levûre dans l'eau froide et en la lavant sur un filtre : 500 grammes de levûre en pâte, représentant environ 100 grammes de levûre sèche, cèdent à l'eau froide moins de 1 décigramme d'acide phosphorique.

280 grammes de cette même levûre lavée, contenant 48gr,2 de levûre séchée à 100°, ont été introduits dans un appareil spécial avec 1600 centimètres cubes d'eau bouillie et refroidie jusqu'à 40° dans un courant d'acide carbonique. Pour être plus sûr de s'opposer à la formation d'organismes étrangers, on a ajouté quelques gouttes de créosote à l'eau de lavage. Toutes les vingt-quatre heures on changeait l'eau ; l'appareil était maintenu entre 20 et 30°.

Huit lavages ont fourni les résultats suivants :

1er lavage : acide phosphorique anhydre	0gr,056
2e — — — —	0gr,073
3e — — — —	0gr,074
4e — — — —	0gr,076
5e — — — —	0gr,346
6e — — — —	0gr,444
7e — — — —	0gr,371
8e — — — —	0gr,190
	1gr,630

Si la levûre n'était qu'un précipité inerte, les lavages enlèveraient le maximum de matériaux solubles dans les premières opérations, et la quantité de ces matériaux diminuerait ensuite de plus en plus. Au contraire, la levûre résiste d'abord, puis tout à coup sa résistance diminue et elle abandonne alors une grande quantité de ses matériaux désassimilés.

Si l'on rapporte la somme des différents dosages de l'acide phosphorique à 100 parties de levûre sèche, on trouve le nombre 3,38, qui est supérieur aux trois quarts de la quantité d'acide phosphorique que donne la levûre lorsqu'on l'incinère. La levûre perd en même temps d'autres produits et elle apparaît après ces lavages comme réduite à son enveloppe. Les noyaux qui persistent aident seuls à deviner la forme du contenant, l'existence de la cellule. Cette levûre est cependant encore capable de transformer le sucre de cannes en glucose et de faire fermenter le glucose.

La propriété de déterminer la fermentation réside donc dans les propriétés de la cellule vivante et non dans l'action catalytique de quelque composé chimique qu'elle contiendrait.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Préparation de l'oxygène au moyen de l'air atmosphérique, par MM. MARÉCHAL fils et TESSIÉ DU MOTAY.

On décompose dans une cornue ou dans tout autre appareil distillatoire, sous l'influence d'une température plus ou moins élevée, certains sels très-oxygénés tels que les chromates, bichromates, manganates, permanganates, etc. L'oxygène est débarrassé de la vapeur d'eau dans un condenseur et arrive dans un gazomètre; les composés désoxygénés sont ensuite suroxydés de nouveau par l'action simultanée de la chaleur et d'un courant d'air sec.

MM. Maréchal et Tessié du Motay proposent également la décomposition de l'acide sulfurique à une température assez élevée. Il se forme, comme l'on sait, de l'acide sulfureux, ce gaz est retenu par de la magnésie ou du carbonate de magnésie.

Le sulfite de magnésie chauffé perd son acide sulfureux qui est transformé en acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb et décomposé de nouveau; de sorte que c'est ici comme dans le procédé Prandert, l'air qui fournit l'oxygène. (Brevet.) Bw.

Examen de quelques mortiers antiques, par M. William WALLACE (1).

M. W. Clarke, revenu récemment d'un voyage en Orient, a remis à l'auteur quelques échantillons de mortiers provenant de diverses constructions antiques bien connues de l'Egypte, de la Grèce, de l'Italie et de l'île de Chypre. L'âge de ces mortiers varie entre 1600 et 3000 ans; ils remontent donc jusqu'aux plus anciennes périodes historiques.

Remarques générales.— Les analyses faites par M. Wallace semblent prouver que, avec le temps, la chaux des mortiers se sature complétement d'acide carbonique et qu'il ne se forme pas de composé de la formule CaO,HO + CaO,CO^2. Il résulte encore des recherches de l'auteur que, dans tous les cas où les mortiers avaient été exposés pendant longtemps aux influences atmosphériques, il s'était formé une certaine quantité de silicates alcalins ou terreux qui avaient augmenté leur dureté; ainsi les mortiers les plus anciens ou qui avaient séjourné

(1) *Chemical New's*, avril 1865, n° 281.

le plus longtemps dans la terre, étaient toujours les plus durs. Aussi les architectes savent bien que les maçonneries construites pendant un temps pluvieux deviennent les plus solides, tandis que le mortier qui a été desséché trop rapidement s'émiette et ne possède qu'une faible consistance; si, au contraire, on le maintient humide pendant quelque temps, il se forme une petite quantité de silicate de chaux qui, non-seulement donne plus de dureté au mortier, mais encore facilite et augmente son adhérence aux pierres.

Le meilleur de tous les mortiers que l'auteur a examinés était précisément le plus ancien, celui provenant du temple de Larnaca (île de Chypre) et qui, de l'avis des archéologues, compte au moins 3000 ans d'existence. Il avait plutôt l'aspect d'une concrétion calcaire que d'un mortier, et son extrême solidité doit être attribuée non-seulement à son grand âge, mais encore à la présence du gravier et des petits cailloux qui avaient été employés pour sa préparation et qui remplacent avec beaucoup d'avantages le sable qu'on fait entrer actuellement dans la composition du mortier.

Préparation de violet d'aniline, par **M. W. H. PERKIN** (1).

Pour la préparation de couleurs applicables à la teinture et à l'impression, M. Perkin emploie la rosaniline et la mélange avec le produit qui résulte de l'action du brome ou de l'eau bromée sur l'essence de térébenthine; ce mélange est additionné d'alcool ou d'esprit de bois et chauffé en vase clos, pendant près de huit heures à une température de 140 à 150°.

Pour obtenir un violet bleuâtre, on prend 1 partie d'essence de térébenthine bromée, 1 partie de rosaniline et 6 parties d'esprit de bois ou d'alcool; on met ce mélange dans un vase en fonte émaillée, muni d'un couvercle fermant hermétiquement et pouvant être fixé solidement au moyen de vis. On chauffe graduellement jusqu'à 140° ou 150° et on maintient cette température pendant 8 heures; après ce temps on laisse refroidir, puis on épuise la masse par de l'esprit de bois étendu d'eau ou par tout autre dissolvant convenable. La matière colorante se dissout et peut être employée pour la teinture ou pour l'impression, comme toutes les autres couleurs d'aniline.

Si on se propose de préparer une couleur d'une nuance plus rougeâtre, on prend 3 parties de rosaniline, 2 parties d'essence de térében-

(1) *London Journal of arts,* août 1865, p. 94.

thine bromée et 15 parties d'alcool; si au contraire on veut obtenir une couleur plus bleuâtre, on emploie une plus forte proportion d'essence de térébenthine bromée.

Pour préparer l'essence de térébenthine bromée, on met 1 litre d'eau dans un flacon d'une capacité de 2 litres, on y verse du brome, de manière à ce qu'il forme au fond du vase une couche de 30 à 35 millimètres de hauteur, on ajoute alors un peu d'essence de térébenthine pour en recouvrir l'eau d'une couche de quelques millimètres, puis on secoue le flacon avec précaution pour éviter une action trop brusque. Quand toute l'essence de térébenthine est absorbée, on en ajoute une nouvelle portion et on continue de cette manière jusqu'à ce que tout le brome libre ait disparu. L'essence de térébenthine bromée se sépare en couche huileuse au fond du vase; on la lave d'abord avec de l'eau un peu alcaline puis avec de l'eau ordinaire.

Sur l'action préservatrice de l'alun dans les coffres-forts à l'épreuve du feu, par M. C. KAMARSCH (1).

M. F. Wiese, à Vienne, fabrique des coffres-forts à l'épreuve du feu dans lesquels un certain espace est réservé pour recevoir une couche d'alun pulvérisé : à une température élevée, cet alun abandonne son eau de cristallisation et dégage une notable quantité de vapeur d'eau qui, en se formant, absorbe beaucoup de chaleur; tant que dure cette évaporation, la température intérieure du coffre n'augmente pas. Pour que cet effet se produise régulièrement, il faut que le coffre-fort soit muni de doubles parois remplies de cendres, afin que la chaleur appliquée extérieurement ne se propage que très-lentement à l'intérieur. On peut admettre que dans ce cas la conductibilité du fer est suffisante pour égaliser assez vite la température des parois intérieures; l'alun placé sur le fond sera donc échauffé avant que les autres parties du coffre soient trop brûlantes et, en abandonnant son eau, produira une absorption de chaleur d'autant plus considérable qu'il s'y trouvera en plus grande quantité.

(1) Dingler, *Polytechn. Journal*, t. CLXXVIII, p. 142.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 18 MAI 1866.

Présidence de M. Berthelot.

M. TRANNIN, à Arras, est élu membre non résidant.

M. H. L. BUFF adresse, de Göttingen, un exemplaire du tirage à part de son mémoire sur la loi des proportions multiples dans ses rapports avec les volumes moléculaires.

M. OPPENHEIM entretient la Société de l'examen comparé qu'il a fait des propriétés du chlorure d'allyle et du propylène chloré. Ces corps, d'origine différente, doivent être définitivement considérés comme isomères et non comme identiques. (*La note paraîtra dans le prochain fascicule.*)

- M. BERTHELOT fait remarquer toute l'importance des recherches de M. Oppenheim ; elles décident par une preuve directe une question jusqu'ici controversée. M. Berthelot cite à l'appui les expériences qu'il a faites en 1858 pour transformer le propylène en éthers allyliques, expériences pour la plupart inédites ou signalées seulement d'une manière incidente, et qu'il a rappelées dans la séance du 16 février courant. Les unes sont identiques à celles que M. Linnemann a publiées récemment, ce qui dispense d'y insister ; les autres concernent l'action d'une solution alcoolique de potasse sur le propylène bromé ; cette réaction ne produit ni éther allyl-éthylique, ni aucun composé transformable en éther allyl-iodhydrique par l'iodure de phosphore, tandis que son application à l'éther allyl-iodhydrique donne naissance à l'éther allyl-éthylique.

M. BERTHELOT entretient ensuite la Société de ses expériences relatives à l'action de l'hydrogène libre, *à une température assez élevée*, sur l'éthylène. Il y a formation d'hydrure d'éthylène C^4H^6. (Voir plus bas, p. 405.)

SÉANCE DU 1[er] JUIN 1866.

Présidence de M. E. Willm.

M. BERTHELOT, président, exprime, dans une lettre, ses regrets de ne pouvoir assister à la séance.

M. BÉCHAMP, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier et membre de la Société, adresse, tant en son nom qu'en celui de MM. ESTOR, PÉCHOLIER et SAINT-PIERRE, agrégés à la même Faculté, un exemplaire de la *Revue scientifique hebdomadaire de Montpellier* pour l'année 1865.

MM. DELESSE et A. DE LAPPARENT adressent un exemplaire du tirage à part de leur compte rendu des principaux travaux de géologie publiés en 1864.

M. FRIEDEL, après avoir rappelé les vues de M. Wurtz sur la constitution de divers minéraux et les travaux qui lui sont communs avec M. Wurtz sur les éthers polylactiques, montre que les différentes espèces de feldspath et silicates analogues, telles que : *pétalite, orthose, oligoclase, labradorite,* etc., peuvent être regardées comme une véritable série *polysilicique,* dont la constitution peut être rapprochée de certaines séries de la chimie organique.

Pour satisfaire à ce nouveau point de vue, les modifications que devraient subir, pour certaines espèces, les nombres des analyses, qui ont conduit aux formules généralement admises, seraient de l'ordre des différences que présentent entre elles les analyses d'une même espèce inscrites dans les traités de minéralogie.

M. JUNGFLEISCH exprime quelques doutes sur l'efficacité de la méthode de M. Carius pour le dosage du chlore dans les substances organiques (voir plus bas, p. 443), et cela dans le cas de quelques substances, telles que les composés chlorés dérivés de la benzine qu'il a particulièrement étudiés.

M. LADENBURG présente quelques observations à ce sujet et annonce que, pour sa part, il a constamment réussi par l'emploi de cette méthode.

M. JUNGFLEISCH reconnaît que les conditions dans lesquelles il a opéré diffèrent un peu de celles indiquées par M. Carius.

M. OPPENHEIM rend compte de la réaction de l'acide iodhydrique sur l'éther éthyl-allylique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la préparation des chlorures de cyanogène,

par M. Armand GAUTIER.

Chlorure gazeux. — La préparation indiquée par Sérullas, chlore et cyanure de mercure humide, est peu pratique. Pour décolorer 1 litre de chlore, il faut employer $7^{gr},5$ environ de cyanure de mercure pulvérisé. Nous avons remarqué que dans cette préparation il se formait toujours du chlorure de cyanogène liquide et du chlorure solide en longues aiguilles; la forte tension du chlorure liquide donnerait à penser que le chlorure, dit gazeux, n'est pas autre chose que la vapeur du liquide qui se forme en même temps. On sait que M. Salet a démontré que la densité de ce dernier répond à la formule ĈAzCl, nouvelle preuve en faveur de cette hypothèse que nous nous proposons de vérifier.

Chlorure liquide. — Nous l'avons obtenu par le procédé de M. Wurtz, en opérant dans les conditions suivantes : Dans une cornue tubulée refroidie par un mélange de glace et de sel, et dont le col est incliné au-dessus de l'horizontale, on place 1 partie d'acide cyanhydrique anhydre et 5 parties d'eau ; on adapte au col un réfrigérant de Liebig et on fait passer un courant rapide de chlore. Une moindre concentration des liqueurs empêche la facile formation et la séparation de CyCl; une plus grande concentration est très-défavorable; l'action du chlore devient dans ce cas :

$$\text{ĈAzH} + 2H^2\text{Ô} + Cl^2 = \text{ĈÔ}^2 + AzH^4Cl + HCl.$$

Mais avec la proportion indiquée on réussit toujours sûrement; le chlore disparaît sans dégagement gazeux, et on voit apparaître des gouttelettes incolores qui se réunissent au fond de la cornue. On arrête le dégagement de chlore lorsque le liquide verdit. Dans ces conditions, on évite la formation du composé intermédiaire 2CyCl,CyH, et on a l'avantage de transformer tout l'acide cyanhydrique en chlorure de cyanogène, qui se réunit au fond de la cornue en une couche d'aspect oléagineux.

Pour le purifier et le rectifier à l'abri de tout danger, on ferme la tubulure de la cornue, et son col par un tube de caoutchouc et une pince de Mohr. On retourne la cornue de façon à ce que les liquides tombent dans le col dont on introduit l'extrémité dans la tubulure d'une seconde cornue refroidie. On ouvre la pince et on laisse s'écou-

ler le liquide inférieur. On n'a plus alors qu'à ajouter, par petites portions, un peu d'oxyde de mercure refroidi contenu dans un entonnoir et à distiller, en faisant passer la vapeur à travers un tube à chlorure de calcium et la recueillant dans un ballon bien refroidi.

Chlorure solide.—Nous avons renoncé à le préparer par tout moyen, quel qu'il soit, qui consisterait à passer par le chlorure liquide, corps toujours délicat à manier. Voici notre procédé; il permet d'obtenir également le bromure.

Dans une dissolution de 1 partie d'acide cyanhydrique dans 4 parties environ d'éther anhydre, on fait passer un courant lent de chlore en refroidissant le mélange; on voit bientôt se former sur la paroi du verre des gouttes visqueuses qui se concrètent, au bout de peu de temps, en chlorure de cyanogène solide, même lorsque le liquide ne contient pas un excès de chlore. Au bout de 24 heures de repos, on a souvent une magnifique agglomération de cristaux bien définis, de consistance cireuse, se clivant avec une extrême facilité, présentant des mâcles diverses, et paraissant appartenir au système du prisme clinorhombique.

Quand la solution cyanhydrique est trop concentrée, que le liquide s'échauffe et jaunit, et que le courant de chlore est trop rapide, on n'obtient plus, en la séparant de l'éther, qu'une masse pâteuse déliquescente qui dégage à l'air beaucoup d'acide chlorhydrique.

Nous avons trouvé pour point de fusion du chlorure solide 145°, et pour point de solidification 130°.

Ces expériences ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.

Sur un nouveau réactif des métaux alcalins (acide phosphomolybdique), par M. DEBRAY.

On sait que l'acide phosphomolybdique fournit un réactif extrêmement sensible de l'ammoniaque et des bases organiques naturelles. On prépare ce réactif en traitant le phosphomolybdate jaune d'ammoniaque par le carbonate de soude pour obtenir un phosphomolybdate de soude, que l'on dissout ensuite dans l'acide azotique étendu.

Je prépare la dissolution d'acide phosphomolybdique en faisant bouillir le phosphomolybdate jaune d'ammoniaque dans l'eau régale pour détruire l'ammoniaque, et j'obtiens ainsi une dissolution acide d'où l'on peut extraire par évaporation l'acide à l'état d'hydrate cristallisé. Cette dissolution, comme celle du phosphomolybdate de soude, précipite l'ammoniaque, les alcalis naturels, et peut donc lui être substituée dans tous les cas.

J'ai remarqué que l'acide phosphomolybdique, obtenu par l'un ou par l'autre procédé, précipitait également *dans les liqueurs acides* la potasse et les oxydes de cæsium, de rubidium et de thallium. La soude, la lithine et les autres oxydes métalliques ne donnent pas de sels insolubles dans ces circonstances.

Les dissolutions d'aniline, d'éthylamine et des ammoniaques éthyléniques de M. Wurtz, sont également troublées par ce réactif, qui ne donne rien avec les dissolutions d'oxyde d'éthylène. Les bases organiques de même constitution que l'ammoniaque paraissent donc seules être précipitées par cet acide.

Tous ces précipités sont jaunes; comme ils sont très-peu solubles et qu'ils ne contiennent qu'une faible proportion d'alcali, l'acide phosphomolybdique offre un moyen très-sensible de reconnaître dans une dissolution la présence des bases alcalines, même en très-petite quantité. On reconnaît facilement, par exemple, 1/500 de potasse dans quelques centimètres cubes de dissolution.

La constitution de l'acide phosphomolybdique et de ses sels est fort remarquable en raison de la faible quantité d'acide phosphorique qui y est contenue et qui cependant modifie profondément les propriétés de l'acide molybdique. Sous ce rapport, ces combinaisons ne me paraissent avoir d'analogues que les acides silicotungstiques et les silicotungstates de M. Marignac. Je me borne à indiquer ce rapprochement, me réservant de donner plus de développements lorsque je publierai les recherches que je poursuis en ce moment sur le molybdène et ses composés.

Action de la chaleur sur l'hydrure d'éthylène et sur l'éthylène mélangé d'hydrogène, par M. BERTHELOT.

L'action de la chaleur sur l'hydrure d'éthylène et sur l'éthylène pur ou mélangé d'hydrogène peut être regardée comme le type d'une multitude de réactions pyrogénées.

I. L'hydrogène libre réagit directement sur l'éthylène libre, vers le rouge naissant. Les deux gaz se combinent à volumes égaux, avec formation d'hydrure d'éthylène, dont le volume est égal à la moitié de celui des gaz combinés :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

Pour constater cette réaction, on mélange les deux gaz à volumes égaux, dans une cloche courbe en verre de Bohême, sur le mercure, et on chauffe cette cloche avec une lampe à gaz, à la température la

plus voisine possible de celle qui détermine le ramollissement du verre. Au bout d'une heure, j'ai trouvé que 51 centièmes d'éthylène avaient disparu. La diminution du volume était précisément égale au volume de l'éthylène disparu, et cette diminution égalait sensiblement celle de l'hydrogène. Enfin, l'éthylène et l'hydrogène disparus ont été remplacés en majeure partie par de l'hydrure d'éthylène, conformément à l'équation précédente.

Ajoutons, pour ne rien omettre, que la réaction principale, représentée par cette équation, est accompagnée, comme il arrive en général en chimie organique, par diverses réactions secondaires, lesquelles ne portent que sur des poids de matière beaucoup plus faibles : ces réactions donnent lieu à une trace non mesurable d'acétylène et à quelques traces de carbures goudronneux. Elles s'expliquent par l'action propre de la chaleur sur l'acétylène pur, comme il sera dit plus loin.

Voici comment j'ai procédé pour analyser les gaz produits dans la réaction précédente. Après avoir constaté sur un échantillon l'absence de l'acétylène en proportion mesurable, j'ai traité le gaz par le brome et mesuré l'absorption (éthylène).

Les analyses eudiométriques du gaz, avant et après l'action du brome, ont fourni, par leur comparaison, la preuve rigoureuse de la composition du gaz absorbé, conformément à la méthode générale que j'ai exposée il y a huit ans (1). J'ai ainsi acquis la certitude que ce gaz était de l'éthylène.

La composition du gaz non absorbé par le brome pouvait être représentée soit par un mélange d'hydrogène et d'hydrure d'éthylène à volumes presque égaux

$$C^4H^6 + H^2 + xH^2,$$

soit par du gaz des marais, C^2H^4, contenant un peu d'hydrogène. Pour décider entre ces deux hypothèses, l'analyse eudiométrique directe est insuffisante; mais on résout aisément le problème de la manière suivante :

On agite le mélange gazeux avec la moitié de son volume d'alcool absolu : cet alcool doit avoir été préalablement purgé de gaz en le faisant bouillir, puis refroidir dans une fiole dont le tube à dégagement est soudé au col et engagé sous une couche de mercure. L'alcool dissout le carbure d'hydrogène, de préférence à l'hydrogène. Si ce carbure était du gaz des marais pur, l'alcool en prendrait au plus la moi-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LI, p. 59 (1857).

tié de son volume; mais si c'est de l'hydrure d'éthylène, la proportion qui entre en dissolution est beaucoup plus considérable, même lorsque le gaz est mélangé avec son propre volume d'hydrogène. Ce caractère fournit tout d'abord une précieuse indication. Quoi qu'il en soit, on sépare le gaz non dissous dans l'alcool, au moyen de la pipette Doyère; on isole le dissolvant et on le porte à l'ébullition. Le carbure se dégage, mélangé seulement avec une petite quantité d'hydrogène et de vapeur alcoolique. On enlève cette dernière à l'aide d'une goutte d'acide sulfurique et on soumet le nouveau gaz à l'analyse eudiométrique. Celle-ci doit fournir des résultats très-voisins de ceux qui répondent à la composition du carbure d'hydrogène pur, c'est-à-dire du gaz des marais, dans l'une des hypothèses, ou des nombres voisins de la composition de l'hydrure d'éthylène, dans l'autre hypothèse. C'est le second cas qui s'est trouvé réalisé dans mon expérience.

Comme contrôle, on a agité une seconde fois le mélange gazeux avec son volume d'alcool; on a isolé le résidu gazeux, on l'a débarrassé des vapeurs alcooliques à l'aide de l'acide sulfurique, puis on on l'a soumis à l'analyse eudiométrique. Celle-ci a indiqué de l'hydrogène, renfermant encore quelques centièmes d'un carbure d'hydrogène forménique, $C^{2n}H^{2n+2}$. On peut admettre que ce dernier carbure est surtout formé par de l'hydrure d'éthylène échappé au dissolvant.

En procédant comme il vient d'être dit, l'hydrure d'éthylène d'une part, l'hydrogène d'autre part, sont isolés en nature et presque purs, ce qui ne laisse aucun doute sur leur existence. Leur proportion peut être calculée très-exactement, si l'on suppose que le mélange primitif ne renferme pas trace de gaz des marais. — A la vérité, l'absence absolue de ce dernier ne peut guère être démontrée avec certitude. Cependant l'action dissolvante exercée par l'alcool indiquait que le gaz sur lequel j'ai opéré était formé surtout par de l'hydrure d'éthylène mélangé d'hydrogène.

L'expérience que je viens d'exposer démontre que l'hydrogène libre a la propriété de réagir par affinité directe sur les carbures d'hydrogène, et sans doute sur bien d'autres composés organiques. Mais, avant d'insister sur les conséquences de ces premières observations, il est nécessaire d'entrer plus avant dans l'étude des phénomènes.

Ce qui m'a frappé d'abord dans les faits que je viens d'exposer, après la mise en jeu directe des affinités de l'hydrogène libre, c'est le caractère incomplet de la réaction. En effet, la moitié seulement de l'éthylène et de l'hydrogène est entre en combinaison dans les circonstances définies plus haut. De telle sorte que dans le mélange analysé,

l'éthylène, l'hydrogène, l'hydrure d'éthylène se trouvaient contenus à volumes sensiblement égaux. Ces rapports de volumes sont tout à fait conformes aux faits et aux théories développés par M. Bunsen dans ses recherches sur la combustion des mélanges de gaz combustibles par une proportion d'oxygène insuffisante. Mais, pour bien établir ce point de théorie, il serait nécessaire d'exécuter de nouvelles expériences, prolongées pendant un temps variable et poussées jusqu'à la limite de la réaction. D'ailleurs les phénomènes secondaires signalés plus haut pourraient intervenir d'une manière marquée, si la durée de réaction était trop prolongée.

Quoi qu'il en soit de ce dernier point, sur lequel je reviendrai, il y a lieu d'examiner si la réaction de l'hydrogène sur l'éthylène peut jamais devenir complète, ou bien si elle est limitée par quelque condition nécessaire de statique chimique. En effet, on peut supposer que la totalité de l'hydrogène et celle de l'éthylène mis en présence ne se sont pas combinées parce que l'hydrure d'éthylène pur se décompose partiellement, et jusqu'à une certaine limite, à la température des expériences.

Pour éclaircir ce doute, j'ai chauffé dans une cloche courbe, et de la même manière, l'hydrure d'éthylène pur. Au bout d'une heure, ce gaz avait éprouvé une certaine décomposition et augmenté sensiblement de volume. 21 centièmes d'éthylène avaient pris naissance, par suite d'une réaction inverse de celle que j'ai exposée précédemment,

$$C^4H^6 = C^4H^4 + H^2.$$

En même temps se sont formées des traces d'acétylène et une proportion appréciable de carbures goudronneux. En négligeant cette réaction secondaire, on comprend aisément pourquoi l'hydrure d'éthylène ne peut se former complétement lors de la réaction de l'éthylène sur l'hydrogène. En effet, il y a là deux transformations réciproques, opérées toutes deux vers le rouge naissant et qui peuvent se développer dans un sens ou dans le sens contraire, selon les proportions relatives des trois gaz mis en présence. L'hydrure d'éthylène pur, d'une part, a la propriété de se décomposer en éthylène et hydrogène; mais, d'autre part, l'hydrogène et l'éthylène purs commencent à se combiner directement en formant de l'hydrure d'éthylène, à la même température. Il y a donc une limite d'équilibre, qui dépend des proportions relatives des gaz mélangés et de la température : ce sont là des phénomènes tout à fait comparables à ceux de la dissociation. Mais, au lieu de se produire entre deux corps simples et leur combinaison, par exemple

entre l'hydrogène, l'oxygène et l'eau, comme dans les expériences de M. H. Deville, les phénomènes que j'ai observés se développent entre deux carbures d'hydrogène et l'hydrogène lui même.

Pour que l'une des réactions opposées pût devenir complète, il faudrait faire disparaître à mesure les composés qui résultent de cette réaction. J'ai essayé d'atteindre ce résultat en faisant agir sur l'hydrure d'éthylène, à la température du rouge sombre, un corps oxydant, tel que le mélange d'oxydes de cuivre et de plomb préalablement fondus que M. Péligot emploie dans certaines analyses gazeuses. J'espérais brûler avec ces agents l'hydrogène, de préférence aux carbures eux-mêmes; prévision qui s'est réalisée, car au bout d'un quart d'heure une quantité considérable d'hydrure d'éthylène avait disparu, avec formation d'éthylène.

Toutefois la réaction n'a pas offert la simplicité que j'avais espéré, un volume d'acide carbonique, égal au tiers environ de celui de l'éthylène, ayant pris naissance simultanément, par suite d'une combustion partielle du carbone (1).

Mais revenons à l'équilibre que j'ai signalé entre l'hydrogène libre, les carbures qu'il peut former et ceux auxquels il peut se combiner.

L'existence d'un semblable équilibre entre les carbures d'hydrogène libre et l'hydrogène pur n'avait pas encore été démontrée par l'expérience. Cette réaction de l'hydrogène libre sur les principes organiques a sans doute une grande importance dans les réactions pyrogénées. Elle se manifeste principalement, comme on vient de le voir, sous l'influence du temps, et avec le concours d'une température que j'évalue à 600 ou 700°. A cette température, la plupart des composés organiques deviennent actifs, c'est-à-dire susceptibles de réagir directement les uns sur les autres et sur l'hydrogène libre, comme le prouvent les faits cités dans cette note et les observations que je compte publier prochainement.

Mais les produits les plus immédiats de ces réactions ne présentent pas la plupart du temps une stabilité suffisante pour subsister au delà de quelques instants, à moins qu'ils ne soient soustraits par un refroidissement rapide à l'influence destructrice de la température qui leur a donné naissance. De là résultent des produits nouveaux, souvent plus condensés que les corps formés tout d'abord et dont quelques-uns peuvent être moins hydrogénés, par suite de la formation de l'hydro-

(1) Cette expérience, pour le dire en passant, prouve que le mélange des deux oxydes ci-dessus ne peut être employé avec sécurité pour analyser un mélange gazeux renfermant des carbures.

gène libre. Entre ces produits et les corps primitifs, il se développe d'abord un équilibre comparable à la dissociation; mais ils ne tardent pas à réagir peu à peu les uns sur les autres, en développant lentement de nouveaux composés. On conçoit dès lors que l'état final de pareils systèmes, et surtout leur état à un instant quelconque des expériences, puisse être fort compliqué, en raison de la formation graduelle, et avec des vitesses inégales, de composés susceptibles d'exercer à leur tour des actions réciproques.

A l'appui de ces idées générales, je citerai mes observations relatives à l'action de la chaleur sur les mélanges d'hydrogène et d'acétylène, sur l'éthylène, sur l'amylène et sur l'hydrure d'amylène.

II. L'acétylène peut réagir sur l'hydrogène naissant dans des conditions diverses que j'ai définies, de façon à engendrer l'éthylène :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

ce carbure étant susceptible à son tour de s'hydrogéner et de produire l'hydrure d'éthylène. Je me suis demandé si ces mêmes réactions pourraient être provoquées entre l'hydrogène libre et l'acétylène libre. En chauffant dans une cloche courbe de l'acétylène mélangé avec son volume d'hydrogène, j'ai, en effet, obtenu, au bout d'une demi-heure, 12 centièmes d'éthylène, avec disparition d'une partie de l'hydrogène. Mais le volume de ce dernier entré en réaction s'élevait seulement à 6 centièmes, tandis que le volume de l'acétylène détruit était égal à 52 centièmes. Avant d'insister sur ces chiffres, disons comment ils ont été obtenus.

Dans cette expérience, on obtient un gaz formé d'acétylène, d'éthylène, d'hydrogène et d'un peu d'hydrure d'éthylène. Indiquons comment on peut effectuer l'analyse d'un semblable mélange. On commence par opérer à l'aide du brome la séparation de l'acétylène et de l'éthylène, et on analyse le résidu gazeux, formé dans le cas actuel, par de l'hydrogène presque pur. La somme des volumes des carbures absorbables par le brome est connue d'autre part. Mais le point délicat, c'est de déterminer les proportions relatives d'acétylène et d'éthylène. Une telle analyse ne peut pas être effectuée avec une très-grande rigueur, mais on peut obtenir des résultats certains au point de vue qualitatif, et assez rapprochés au point de vue quantitatif, par la méthode suivante :

On prend un certain volume du gaz primitif et on y ajoute, par quantités successives et ménagées avec soin, du chlorure cuivreux ammoniacal. De temps en temps, on enlève le gaz avec la pipette

Doyère, on le transvase et on essaye s'il précipite encore en rouge par le réactif. Quand il a cessé de précipiter, tout l'acétylène est absorbé; mais un peu d'éthylène, en outre, est entré en dissolution. On répète l'expérience, en profitant de ce premier essai pour employer le réactif cuivreux en quantité strictement nécessaire (sauf un léger excès). On détermine l'éthylène dans le résidu à l'aide du brome, et on ajoute au nombre trouvé pour ce dernier gaz une petite correction, correspondant à la quantité d'éthylène qui a dû se dissoudre dans le réactif cuivreux. Cette dernière correction ne s'éloigne pas beaucoup de celle qui répondrait à la solubilité du gaz dans l'eau pure, puisque le sel cuivreux a été précipité au même moment par l'acétylène. Elle est d'autant plus petite que le gaz analysé renferme moins d'éthylène, puisque l'action du dissolvant est proportionnelle à la quantité de chaque gaz contenue dans le mélange gazeux sur lequel il agit, toutes choses égales d'ailleurs. En tenant compte de ces circonstances, la correction relative à la solubilité de l'éthylène dans le réactif peut être rendue fort petite. En tout cas, cette méthode est plus sûre que celle qui consiste à faire l'analyse eudiométrique du mélange gazeux avant et après l'action du brome, et à conclure la composition du gaz absorbé en éthylène et acétylène, d'après la comparaison des deux systèmes d'équations eudiométriques.

Revenons maintenant aux gaz qui résultent de l'action de la chaleur sur un mélange de 100 volumes d'acétylène et de 100 volumes d'hydrogène. Il vient d'être dit que les gaz se réduisent à

Acétylène	48
Ethylène	12
Hydrogène (contenant une trace d'hydrure d'éthylène)	94

Le volume de l'éthylène formé est donc beaucoup plus petit que celui de l'acétylène disparu [52], mais plus grand que celui de l'hydrogène disparu [6]. Ces faits ne permettent pas d'admettre que la formation de l'éthylène, par suite d'une combinaison entre l'acétylène et l'hydrogène,

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

représente la réaction fondamentale. En réalité, il se produit en même temps deux autres réactions : d'une part la majeure portion de l'acétylène se change directement en carbures polymériques; d'autre part une petite quantité d'acétylène, ou plutôt des carbures polymères qui en dérivent, est réduite en carbone et en hydrogène. J'ai en effet reconnu l'existence de ces deux réactions par des observations di-

riées, opérées sur l'acétylène libre, et qui seront exposées dans une autre communication.

Ces faits permettent une interprétation complète des résultats observés. En effet, la transformation de l'acétylène en polymères explique bien pourquoi le volume de l'éthylène produit est moindre que celui de l'acétylène disparu. D'autre part, la production d'un peu d'hydrogène, aux dépens de l'acétylène, explique pourquoi le volume de l'hydrogène libre qui a disparu est inférieur à celui qui s'est fixé sur l'acétylène pour le changer en éthylène.

En définitive, c'est là un exemple assez simple des réactions multiples qui se développent simultanément lorsque l'on fait agir la chaleur sur un composé organique, réactions dont la multiplicité rend souvent si difficile l'interprétation des actions pyrogénées.

III. L'action de la chaleur sur l'éthylène lui-même va nous fournir un nouvel exemple de cette complexité et nous permettre d'expliquer les légères irrégularités observées dans la réaction de l'hydrogène sur l'éthylène.

L'éthylène, en effet, chauffé dans une cloche courbe à la température du ramollissement du verre, n'est pas absolument stable. Au bout d'une heure, une petite quantité de ce carbure (13 centièmes) a été trouvée décomposée. Il s'était formé une trace d'acétylène, quelques carbures goudronneux et une proportion notable d'hydrure d'éthylène. La formation de ce dernier répond à celle de l'acétylène :

$$2\,C^4H^4 = C^4H^2 + C^4H^6,$$

et des carbures goudronneux, corps tous moins hydrogénés que l'hydrure d'éthylène.

Il me paraît, dès lors, que la décomposition secondaire de l'éthylène en présence de l'hydrogène doit être encore plus faible que lorsque l'éthylène est pur. Cependant il est important de la signaler, si l'on veut se rendre compte des réactions secondaires qui se produisent en même temps que la combinaison directe de l'hydrogène avec l'éthylène.

Je me suis étendu avec un soin particulier sur les réactions que la chaleur exerce sur l'hydrure d'éthylène, et sur l'éthylène pur ou mêlé d'hydrogène, parce que ces carbures offrent une composition simple et une grande stabilité, double circonstance qui permet d'éviter les réactions trop compliquées. Mais je dois dire que les mêmes phénomènes me paraissent caractériser une multitude d'autres réactions pyrogénées que leur complexité soustrait à une étude aussi précise.

J'ai examiné, par exemple, l'action de la chaleur dans les mêmes conditions sur un couple de carbures appartenant aux mêmes séries, à savoir l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, et l'amylène, $C^{10}H^{10}$, pur ou mêlé d'hydrogène.

Les résultats ont offert la même signification générale.

En effet, l'hydrure d'amylène a fourni un mélange de carbures éthyléniques $C^{2n}H^{2n}$, de carbures forméniques $C^{2n}H^{2n+2}$, et d'hydrogène.

L'amylène, pur ou mêlé d'hydrogène, a fourni deux groupes de carbures tout à fait semblables.

Mais les carbures éthyléniques et forméniques n'ont pas offert la même simplicité de composition dans le cas de l'amylène que dans le cas de l'éthylène et de son hydrure. En effet, sans parler d'une trace d'acétylène et de carbures goudronneux, avec l'amylène et avec l'hydrure d'amylène j'ai trouvé parmi les gaz :

1° Des carbures facilement absorbables par le brome et par l'acide sulfurique, répondant à la formule $C^{2n}H^{2n}$, et à équivalent supérieur à celui de l'éthylène (de C^6H^6 à $C^{10}H^{10}$ sans doute);

2° De l'éthylène, difficilement absorbable par l'acide sulfurique, mais facilement absorbable par le brome ;

3° Des carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, très-solubles dans l'alcool :

$$(C^{10}H^{12}, C^8H^{10} \text{ etc.});$$

4° Des carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, moins solubles dans ce dissolvant :

$$(C^4H^6, C^2H^4).$$

Au lieu de deux carbures définis, et tels que l'un représente un hydrure de l'autre, on obtient donc une double série de carbures homologues, offrant entre eux cette même relation généralisée.

Ces faits, observés sur des composés simples et de composition bien définie, expliquent la formation simultanée des séries de carbures homologues dans les distillations sèches.

Sur un nouveau radical acétylique, par M. BERTHELOT.

L'*oxyde de mercuracétyle* s'obtient au moyen d'une solution d'iodure rouge de mercure dans l'iodure de potassium, additionnée d'ammoniaque en proportion convenable pour ne pas se troubler. Cette liqueur, introduite dans un flacon rempli d'acétylène, absorbe peu à peu le gaz et se remplit d'un précipité blanc, chatoyant et cristallin, semblable au bimargarate de potasse. On lave ce précipité avec une solution concen-

t rée d'iodure de potassium, afin d'éliminer les composés ammonio-mercuriques; il change ainsi d'aspect et se transforme en une poudre blanche extrêmement explosive, qui constitue le nouveau dérivé de l'acétylène.

En résumé :

J'ai déjà obtenu, d'une part, les combinaisons acétylmétalliques libres :

1° Avec le potassium et le sodium, métaux réputés monoatomiques;

2° Avec le magnésium, réputé diatomique.

J'ai obtenu, d'autre part, les oxydes et les sels acétylmétalliques :

1° Avec le cuivre, l'argent, l'or, et probablement avec le chrome;

2° Voici maintenant un dernier composé avec le mercure (sels de peroxyde).

Ces faits montrent toute la généralité de la théorie de ces combinaisons : de même que les amidures et les sels ammonio-métalliques, les acétylures et les sels acétylmétalliques répondent à toutes les classes de métaux et d'oxydes salifiables Je pense qu'on obtiendra de nouveaux corps analogues, avec les autres métaux, et en faisant agir sur l'acétylène les oxydes correspondants dissous dans des solutions alcalines convenablement choisies, c'est-à-dire telles que l'oxyde dissous n'ait pas plus d'affinité pour l'alcali dissolvant (potasse ou ammoniaque) que pour l'acétylène.

Sur quelques dérivés de l'acide paroxybenzoïque, par MM. A. LADENBURG et A. FITZ (1).

Les expériences que nous avons l'honneur de communiquer à la Société chimique sont destinées à compléter une note que l'un de nous a présentée dans une séance précédente. On se rappellera qu'on a réussi à transformer l'acide paroxybenzoïque en acide méthylparoxybenzoïque identique avec l'acide anisique, et qu'on a pu obtenir de plus l'acide éthylparoxybenzoïque homologue de l'acide anisique. Ces deux acides avaient été obtenus par la décomposition des éthers bialcooliques de l'acide paroxybenzoïque. Nous donnons aujourd'hui une description plus détaillée des différents éthers de cet acide; nous faisons l'histoire de quelques sels de l'acide éthylparoxybenzoïque; nous étudions l'action que le perchlorure de phosphore exerce sur l'acide paroxybenzoïque, etc.

Préparation des acides anisique et paroxybenzoïque. — L'acide par-

(1) Communiqué à l'Académie royale de Belgique, le 7 avril. *Voir* la Ire partie dans ce volume, p. 257.

oxybenzoïque étant dérivé de l'acide anisique, nous commencerons par indiquer la méthode qui nous a servi à préparer ce dernier. Nous l'avons obtenu en traitant l'essence d'anis par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique.

Plusieurs préparations, exécutées d'après la méthode de M. Zervas, nous ayant donné un rendement très-faible, nous avons changé à plusieurs reprises les proportions et nous nous sommes arrêtés à la méthode suivante, qui nous a donné 55 et même 75 p. $^0/_0$ d'acide anisique.

On verse une partie d'essence d'anis dans une solution chaude (50°) de 5 parties de bichromate de potassium dans 20 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique. La réaction commence tout de suite et ne dure que quelques minutes. Après le refroidissement on sépare l'acide anisique par filtration. On dissout dans l'ammoniaque pour rendre insoluble l'oxyde chromique et on précipite l'acide anisique par l'acide chlorhydrique.

Pour transformer l'acide anisique en acide paroxybenzoïque, nous avons employé la réaction de M. Saytzeff; mais pour éviter l'inconvénient des tubes scellés, nous avons encore modifié la méthode. En effet, la réaction étant indépendante de la pression, elle peut s'achever en vases ouverts. Nous avons chauffé dans un ballon l'acide anisique avec un excès d'une solution concentrée d'acide iodhydrique bouillant à 127°. Le ballon était muni d'un tube ascendant d'abord et descendant ensuite à travers un réfrigérant. Nous avons pu recueillir ainsi tout l'iodure de méthyle formé dans la réaction. On chauffe jusqu'au point d'ébullition de la solution iodhydrique et on cesse lorsqu'on ne voit plus d'huile passer dans le récipient. Pour la purification de l'acide paroxybenzoïque formé nous avons suivi la méthode de M. Saytzeff.

Éthers paroxybenzoïques. — L'acide paroxybenzoïque contenant dans sa molécule 2 atomes d'hydrogène qui peuvent s'échanger contre des métaux ou des radicaux alcooliques, on conçoit l'existence de deux sortes d'éthers : les éthers monoalcooliques et les éthers bialcooliques.

Les premiers se divisent encore en deux groupes; dans les uns le radical alcoolique se substitue à l'hydrogène du groupe ΘH, dans les autres il remplace l'hydrogène du groupe $\text{CΘ}^2\text{H}$. Les premiers sont de vrais acides monobasiques, l'acide anisique est du nombre; les seconds, au contraire, sont neutres ou comparables plutôt à l'alcool phénique. On connait d'ailleurs ces trois catégories d'éthers

pour l'acide salicylique isomère de l'acide paroxybenzoïque. Pour les deux acides on a :

$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2H\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2CH^3\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}O,CH^3\\CO^2H\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}O,CH^3\\CO^2CH^3\end{cases}$
Ac. salicylique.	Salicylate monométhyl.	Ac. méthylsalicyl.	Salicylate biméthyl.
— paroxyb.	Paroxyb. —	— paroxyb.	Paroxyb. —
		(Ac. anisique).	(Anisate méthyl.).

Nous ne reviendrons pas sur la cause de l'isomérie de ces acides et de leurs éthers respectifs; elle doit être cherchée dans la différence des positions relatives qu'occupent les deux chaînes latérales.

Les éthers bialcooliques de l'acide paroxybenzoïque se forment par l'action des iodures alcooliques sur les paroxybenzoates bimétalliques. Ils perdent par la saponification celui des deux radicaux alcooliques qui se trouve dans le groupe CO^2H, et donnent naissance ainsi aux acides anisique et éthylparoxybenzoïque. Quant aux éthers monoalcooliques, on les obtient en attaquant les paroxybenzoates monométalliques par les iodures alcooliques. Dans toutes ces préparations on remplace avantageusement les paroxybenzoates préparés d'avance par un mélange d'acide paroxybenzoïque et de potasse caustique dans les proportions nécessaires pour la formation du sel voulu.

Éther monoéthylique. — Nous avons préparé ce corps en chauffant à 120°, dans un tube scellé à la lampe, de l'acide paroxybenzoïque, de l'iodure méthylique et de la potasse caustique dans les proportions indiquées par l'équation :

$$C^7H^6O^3 + ICH^3 + KHO = C^7H^5O^3,CH^3 + IK + H^2O.$$

Le produit de la réaction est traité par l'eau ; la partie non dissoute est séparée par filtration, séchée à l'air et soumise à la distillation. La presque totalité passe vers 280° et se solidifie immédiatement. Avant d'en exécuter l'analyse, nous l'avons fait cristalliser d'une solution éthérée et desséchée au-dessus de l'acide sulfurique. L'analyse a été exécutée avec l'iodate d'argent et l'acide sulfurique (1) : elle a donné les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
C^8	63,17	63,05
H^8	5,26	5,51
O^3	31,57	»

Le paroxybenzoate monométhylique est insoluble dans l'eau froide ; il se dissout dans l'eau chaude et se dépose par le refroidissement sous la forme d'une huile qui se solidifie après quelque temps. Il est assez

(1) Pour le principe de cette méthode, voir *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. IV, p. 261 (1865).

soluble dans l'alcool et dans l'éther; par l'évaporation de cette dernière solution, on l'obtient sous la forme de grandes lames. Il fond à 17° et bout à 283°. Le paroxybenzoate monométhylique est isomérique avec l'acide méthylparoxybenzoïque (acide anisique); il est de plus isomérique avec le salicylate monométhylique et avec l'acide méthylsalicylique; il est encore isomérique avec l'acide formobenzoïlique, l'acide phénoxacétique et l'acide crésotique. Ces dernières isoméries sont d'un ordre tout différent.

Les formules suivantes rendent compte de cette isomérie :

$C^6H^4\begin{cases}OH\\ CO^2,CH^3\end{cases}$	$C^6H^5,CH(OH)CO^2H$	C^6H^5,O,CH^2,CO^2H
Paroxybenzoate monoéthylique.	Acide formobenzoïlique.	Acide phénoxacétique de M. Heintz.

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\ CH^3\\ CO^2H\end{cases}$$

Acide crésotique de MM. Kolbe et Lautemann.

Lorsqu'on chauffe cet éther avec une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque, dans un tube scellé à la lampe, vers 100°, il se décompose et il se forme de la paroxybenzamide, qui par le refroidissement cristallise en longues aiguilles blanches de sa solution ammoniacale. M. Griess a déjà mentionné ce corps. On peut le purifier en le faisant cristalliser dans l'eau chaude ou dans l'alcool.

L'*éther monoéthylique* s'obtient de la même manière; on n'a qu'à remplacer l'iodure méthylique par l'iodure éthylique. Il est solide comme l'éther méthylique correspondant, et volatil sans décomposition vers 300°.

Éther biméthylique (méthylparoxybenzoate de méthyle). — Pour la préparation de cet éther, on chauffe 2 molécules de potasse avec 1 molécule d'acide paroxybenzoïque et 2 molécules d'iodure de méthyle :

$$C^7H^6O^3 + 2(ICH^3) + 2KHO = C^7H^4O^3[CH^3]^2 + 2IK + 2H^2O.$$

La réaction étant finie, on verse le contenu du tube dans l'eau; il se sépare un corps solide qu'on enlève par filtration et qu'on sèche à l'air. Pour le purifier on le soumet à la distillation, et on recueille ainsi une masse blanche et cristallisée. Le corps ainsi préparé est identique avec l'anisate méthylique de M. Cahours. Nous avons observé le point de fusion situé à 45°; M. Cahours indique 46°. Le point d'ébullition est situé à 255°. M. Cahours n'indique pas le point d'ébullition; il dit seulement que l'anisate de méthyle bout à une température assez élevée.

L'un de nous a déjà montré que le paroxybenzoate biméthylique donne, par l'ébullition avec la potasse, de l'acide méthylparoxybenzoïque identique avec l'acide anisique ordinaire.

Qu'il nous soit permis de mentionner quelques expériences concernant la saponification du paroxybenzoate biméthylique. On sait que l'acide anisique n'a pas pu être transformé en acide paroxybenzoïque par l'action des alcalis. Nous avons chauffé l'éther biméthylique de l'acide paroxybenzoïque, qui est en même temps l'éther méthylique de l'acide anisique, avec un excès de potasse caustique, soit en solution aqueuse, soit en solution alcoolique, et à des températures assez élevées. La saponification s'est toujours arrêtée à la formation de l'acide anisique. Nous avons saponifié d'autre part l'éther biméthylique par l'acide iodhydrique. On pouvait s'attendre à l'élimination des deux radicaux alcooliques.

On sait, en effet, que les éthers proprement dits se décomposent facilement par ce réactif, et on sait de plus que l'acide iodhydrique transforme l'acide méthylparoxybenzoïque (acide anisique) en acide paroxybenzoïque. Ce qui était intéressant, c'était de voir lequel des deux radicaux alcooliques s'éliminerait le premier. Nous nous attendions à voir sortir d'abord le radical méthyle du groupe CO^2H.

L'expérience nous a montré, en effet, qu'on obtient de l'acide anisique lorsqu'on chauffe le paroxybenzoate biméthylique avec une quantité d'acide iodhydrique exactement suffisante ou même insuffisante pour le saponifier à moitié.

Ether biéthylique. — Ce corps (qui a déjà été mentionné dans la note précédente) a été obtenu en chauffant dans un tube scellé à la lampe de l'acide paroxybenzoïque, de la potasse caustique et de l'iodure d'éthyle, dans les proportions indiquées par l'équation :

$$C^7H^6O^3 + 2KHO + 2IC^2H^5 = C^7H^4O^3[C^2H^5]^2 + 2IK + 2H^2O.$$

Le produit de la réaction est traité par l'eau; il se sépare une huile que l'on soumet à la distillation. Presque tout le produit passe entre 273 et 276°; nous avons soumis à l'analyse la partie qui distille à 275°. Cette analyse, exécutée par l'iodate d'argent et l'acide sulfurique, a donné les nombres suivants, qui s'accordent avec la formule :

$$C^7H^4(C^2H^5)^2O^3$$

	Calculé.	Trouvé.
C^{11}	68,05	67,81
H^{14}	7,21	6,92
O^3	24,74	»

Le paroxybenzoate biéthylique est une huile presque incolore, d'une odeur faible mais agréable; il est plus lourd que l'eau et insoluble dans ce véhicule. Il est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther; la potasse caustique le décompose à chaud en donnant naissance à de l'acide éthylparoxybenzoïque.

Acide éthylparoxybenzoïque. — Nous n'avons rien à ajouter à l'égard des propriétés de cet acide, qui a été décrit dans la note précédente; il ressemble d'ailleurs à son homologue l'acide anisique par toutes ses propriétés.

L'acide éthylparoxybenzoïque est isomérique non-seulement avec le paroxybenzoate monoéthylique, avec l'acide éthylsalicylique et avec le salicylate monoéthylique, mais encore avec les deux éthers monoéthyliques que l'on doit pouvoir obtenir avec l'acide oxybenzoïque; il est encore isomérique avec l'éther biméthylique de l'acide paroxybenzoïque et avec les éthers correspondants formés par les acides salicylique et oxybenzoïque; il est aussi isomérique avec l'acide phlorétique et, enfin, avec un acide que M. Cannizzaro a obtenu en décomposant par un alcali le cyanure correspondant à l'alcool anisique.

Nous n'insisterons pas sur les dix isoméries mentionnées en premier lieu; elles s'expliquent aisément; quant à la onzième elle trouve son explication dans le mode de formation même de l'acide examiné par M. Canizzaro. Cet acide doit être considéré comme étant l'acide méthylparoxy-α toluique; c'est donc un dérivé méthylique, analogue à l'acide anisique, correspondant à un acide encore inconnu, qui serait homologue de l'acide paroxybenzoïque et qui serait à l'acide αtoluique ce que l'acide paroxybenzoïque est à l'acide benzoïque. Inutile de dire que l'acide de M. Cannizzaro diffère du nôtre par toutes ses propriétés; en effet, il fond à 86 degrés, se dissout aisément dans l'eau chaude et cristallise en paillettes; notre acide, au contraire, fond à 195 degrés, il est très-peu soluble dans l'eau bouillante et cristallise en aiguilles. Les formules de ces deux acides sont :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}O, C^2H^5\\ CO^2H\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}O, CH^3\\ CH^2, CO^2H\end{matrix}\right.$$

Acide éthyl-paroxybenzoïque. — Acide de M. Cannizzaro.

Sels de l'acide éthylparoxybenzoïque. — Pour mieux nous assurer de l'analogie que l'acide éthylparoxybenzoïque présente avec l'acide anisique, nous avons cru devoir en préparer quelques sels.

L'éthylparoxybenzoate de soude est assez soluble dans l'eau, même à froid; il s'obtient par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, sous la forme de tables parfaitement définies et tout à fait analogues aux

cristaux que donne l'anisate de soude dans les mêmes circonstances. Nous avons trouvé, en effet, que ce dernier sel, qu'on ne paraît avoir obtenu jusqu'à présent que sous la forme d'aiguilles (voy. Gerhardt, *Traité de chimie*, tome III, page 363), affecte la forme de grandes tables clinorhombiques, lorsque sa solution aqueuse est abandonnée à l'évaporation spontanée. Les deux sels deviennent rapidement opaques en perdant de l'eau de cristallisation.

L'éthylparoxybenzoate de chaux s'obtient sous la forme d'un précipité blanc et cristallin, lorsqu'à la solution concentrée du sel sodique, que nous venons de décrire, on ajoute du chlorure de calcium. Examiné au microscope, il présente des aiguilles groupées en houppes. Ce sel se dissout sensiblement dans l'eau froide; il est plus soluble dans l'eau chaude, et il se dépose par le refroidissement de cette solution, sous la forme d'aiguilles aplaties. Un dosage de calcium a donné le résultat suivant :

	Calculé.	Trouvé.
Ca	10,8	10,46.

L'éthylparoxybenzoate de baryum ressemble au sel de chaux; il s'obtient par double décomposition, sous la forme d'un précipité blanc et cristallin; sa solution aqueuse, préparée à chaud, dépose par des lames le refroidissement. Un dosage de baryum s'accorde bien avec la formule $C^9H^9BaO^3$.

	Calculé.	Trouvé.
Ba	29,34	29,26.

Éthylparoxybenzoate de plomb. — L'acétate de plomb produit dans la solution de l'éthylparoxybenzoate de soude un précipité blanc qui se dissout dans l'eau bouillante et qui reparaît par le refroidissement sous la forme de petites paillettes brillantes.

L'éthylparoxybenzoate d'argent est presque insoluble dans l'eau, même à la température de l'ébullition. La solution, préparée à chaud, donne par le refroidissement de longues aiguilles. Un dosage d'argent exécuté sur le sel préparé par précipitation directe a donné 40,11 p. $^0/_0$; la formule exige 39,56.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide paroxybenzoïque. — On sait que le perchlorure de phosphore, en réagissant sur les acides normaux (acides dont la basicité est égale à l'atomicité), les transforme en des chlorures qui, traités par l'eau, régénèrent les acides qui leur ont donné naissance. Les acides à hydrogène alcoolique, au contraire, ceux de la série glycolique, par exemple, se comportent autrement; leurs chlorures, tout en ayant la composition de bichlorures,

'échangent que la moitié de leur chlore et donnent ainsi des acides chlorés. L'acide glycolique donne de l'acide chloracétique, l'acide lactique de l'acide chloropropionique.

Les acides aromatiques à deux atomes d'hydrogène, tels que l'acide salicylique, etc., présentent sous ce rapport une certaine analogie avec les acides de la série glycolique. Ils contiennent aussi deux atomes d'hydrogène de valeur différente, l'un analogue à l'hydrogène des acides, l'autre analogue non pas à l'hydrogène des alcools, mais à l'hydrogène des phénols. Soumis à l'action du perchlorure de phosphore, ces acides échangent les deux groupes ƟH qui contiennent ces 2 molécules d'hydrogène, contre du chlore; le produit, tout en possédant la composition d'un bichlorure d'ordre différent, se comporte comme le monochlorure d'un radical chloré. La réaction que nous indiquons ici comme générale n'a été jusqu'à présent soumise à l'expérience que pour l'acide salicylique. Les expériences de M. Kékulé et celles de MM. Kolbe et Lautemann ont démontré que l'acide salicylique, traité par le perchlorure de phosphore, se décompose d'après l'équation :

$$\text{Ɵ}^7H^6\text{Ɵ}^3 + 2\,PhCl^5 = \text{Ɵ}^7H^8\text{Ɵ}Cl^2 + 2\,Ph\text{Ɵ}Cl^3 + 2\,HCl.$$

Le chlorure formé Ɵ^{7}H^{4}ƟCl^2 se comporte comme le monochlorure d'un radical chloré (Ɵ^{7}H^{4}ClƟ)Cl. Il est décomposé par l'eau en donnant un acide benzoïque monochloré qui diffère de l'acide chlorobenzoïque dérivé de l'acide benzoïque par substitution, et qui a reçu le nom d'acide chlorosalylique.

Il nous a paru intéressant de traiter par le perchlorure de phosphore l'acide paroxybenzoïque, isomère de l'acide salicylique. D'après les idées qu'on se fait actuellement sur la constitution de cet acide, il devait, lui aussi, donner naissance à un chlorure de la formule Ɵ^{7}H^{4}ƟCl^2 (ou plutôt Ɵ^{7}H^{4}ClƟ,Cl). Ce chlorure devait engendrer un acide de la composition de l'acide benzoïque monochloré ; mais l'acide ainsi obtenu devait être différent de l'acide chlorobenzoïque proprement dit et de l'acide chlorosalilyque; il devait être identique avec un acide préparé par MM. Wilbrand et Beilstein et désigné sous le nom d'acide chlorodracylique. On sait, en effet, que ce dernier acide s'obtient en partant de l'acide nitrodracylique, lequel, par d'autres réactions, peut donner naissance à l'acide paroxybenzoïque, comme l'a démontré M. Fischer. L'expérience est venue confirmer ces prévisions.

On mêle dans un ballon de l'acide paroxybenzoïque bien desséché avec du perchlorure de phosphore dans les proportions indiquées par

la théorie. La réaction se produit peu à peu; et il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique. A la fin on chauffe au bain-marie pour que la réaction se termine, et on distille. Il passe d'abord de l'oxychlorure de phosphore, ensuite du perchlorure non attaqué, et, à une température très-élevée, une huile qui contient du chlore. Cette huile, décomposée par l'eau, donne de l'acide chlorhydrique et un acide chloré que l'on peut purifier par cristallisation ou par sublimation. Un dosage de chlore, exécuté d'après la méthode de M. Carius (1), a donné le résultat suivant, qui s'accorde avec la formule $G^7H^5ClO^2$.

	Calculé.	Trouvé.
Cl	22,69	22,53

Cet acide a donc la composition de l'acide benzoïque monochloré; il est identique par toutes ses propriétés avec l'acide chlorodracylique. Il est très-peu soluble dans l'eau bouillante et cristallise en aiguilles par le refroidissement. Il se sublime au-dessous de 200° en lames ou en aiguilles. Son point de fusion est situé à 236°, ce qui s'accorde avec le point de fusion que MM. Wilbrand et Beilstein indiquent pour leur acide chlorodracylique.

L'expérience que nous venons de décrire rattache de nouveau l'acide paroxybenzoïque à ces dérivés de l'acide benzoïque que quelques chimistes appellent dracyliques. Ce nom semble exprimer l'idée de l'existence d'un acide dracylique isomérique avec l'acide benzoïque. Rien ne prouve l'existence d'un tel acide. MM. Wilbrand et Beilstein ont démontré, au contraire, que l'acide nitrodracylique peut être transformé en acide diazo-amido-dracylique, qui à son tour donne naissance à de l'acide benzoïque ordinaire; l'acide chlorodracylique n'a pas encore été réduit, mais on peut affirmer sans preuve expérimentale qu'il donnera, par substitution inverse, de l'acide benzoïque. On s'explique d'ailleurs aisément l'isomérie des dérivés par substitution de l'acide benzoïque, sans avoir recours à l'hypothèse de l'existence d'un acide normal isomérique avec l'acide benzoïque. Les noms de chloro-dracylique, etc., pourraient donc être abandonnés, suivant nous, et remplacés par les noms de parachlorobenzoïque, etc.

Qu'on nous permette encore une observation en terminant. Tous les chimistes s'accordent à admettre que l'isomérie des corps, lorsqu'elle n'est pas la polymérie, provient d'une différence dans l'arrangement des atomes de la molécule. L'isomérie des trois acides oxybenzoïques

(1) Voir dans ce volume p. 442.

doit tenir à la même cause. A ces acides correspondent trois séries de dérivés isomériques entre eux, et, chose remarquable, il n'a pas été possible de transformer un corps appartenant à l'une des séries en son isomère d'une autre série, abstraction faite des réactions qui régénèrent d'abord l'acide benzoïque normal. Ces séries fournissent donc un exemple très-frappant de la stabilité de l'arrangement moléculaire, stabilité qui a souvent, et récemment encore, été mise en doute, et qui cependant est la base de toute espèce d'hypothèse ou de théorie ayant pour objet de découvrir le groupement des atomes dans les molécules.

Note additionnelle de M. LADENBURG.

Je suis occupé actuellement à préparer les alcools correspondant aux acides oxybenzoïques; on peut prévoir différents moyens de réaliser leur préparation. Ces alcools doivent avoir la formule :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\OH\end{cases}$$

ils dérivent des acides oxybenzoïques :

$$C^6H^4\begin{cases}CO^2H\\OH\end{cases}$$

par réduction du groupe CO,OH en CH^2,OH (1). Ces corps contiennent deux atomes d'hydrogène qui peuvent être remplacés par des radicaux acides, mais qui sont d'une valeur différente; l'un correspond au radical de l'alcool benzylique, l'autre à celui des phénols. Ils appartiennent donc à un nouveau groupe d'alcools qui n'a pas d'analogue dans la série des corps gras et qui est aux alcools ce que les acides lactiques sont aux acides.

Il est possible que la saligénine appartienne à ce groupe d'alcools; sa formule et quelques-unes de ses propriétés indiqueraient qu'elle est l'alcool de l'acide salicylique; mais il faudra faire une étude plus approfondie de ce corps, pour décider cette question.

(1) On les obtiendrait, par exemple, en traitant l'alcool anisique

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\OCH^3\end{cases}$$

par l'acide iodhydrique, ou encore en traitant le crésol à l'ébullition par le chlore, pour obtenir

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2Cl\end{cases},$$

qui, par substitution inverse, donnerait l'alcool.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Densité de l'ozone, par M. L. SORET (1).

L'auteur commence par rappeler les trois faits suivants :

1° L'oxygène ordinaire diminue de volume lorsqu'on l'*ozonise* ;

2° Lorsqu'on traite l'oxygène *ozoné* par l'iodure de potassium, l'ozone disparaît sans que l'on observe de changement de volume ;

3° Par l'action de la chaleur, l'oxygène ozoné subit une expansion égale au volume qu'occuperait la quantité d'oxygène que le gaz aurait été susceptible d'abandonner à l'iodure de potassium.

Les faits observés conduisent à suposer que l'ozone est un état allotropique de l'oxygène consistant en un groupement moléculaire de plusieurs atomes de ce corps. L'hypothèse la plus simple, émise antérieurement par l'auteur, consiste à considérer la molécule d'oxygène ordinaire comme formée de 2 atomes OO, et la molécule d'ozone comme formée de 3 atomes OOO. Alors l'ozone contiendrait son volume d'oxygène ordinaire ; traité par l'iodure de potassium, il perdrait 1 atome d'O sans changement de volume; décomposé par la chaleur, il subirait une expansion de la moitié de son volume. Sa densité théorique serait 1 fois 1/2 celle de l'oxygène, soit 1,658.

On ne peut arriver à cette densité par des pesées directes, puisque, loin de pouvoir préparer l'ozone à l'état de pureté, on n'obtient que des mélanges où ce gaz est en petite proportion.

Mais si l'on pouvait rencontrer un corps qui absorbât réellement l'ozone sans le décomposer et sans absorber en même temps l'oxygène, on pourrait comparer la diminution de volume que subirait une portion du gaz traitée par ce corps avec la quantité d'oxygène qu'une autre portion du gaz abandonnerait à l'iodure de potassium, ou avec l'augmentation de volume produite par la chaleur.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 941 (1865). — Voir sur le même sujet et par le même auteur, la note p. 342 dans le 1er volume du *Bulletin de la Société chimique;* nouvelle série (1864).

L'auteur a trouvé deux corps se prêtant bien à ces déterminations : l'essence de térébenthine et l'essence de cannelle.

Lorsqu'on traite l'oxygène ozoné par l'essence de térébenthine, l'ozone disparaît; il se forme des fumées tellement épaisses que, dans un ballon de 1/4 de litre, elles interceptent la lumière solaire. Les fumées sont moins abondantes avec l'essence de cannelle.

Si l'on mesure le volume du gaz avant et après l'action de l'une ou l'autre de ces essences, le volume diminue notablement. Dans une première série d'expériences, on a comparé cette diminution de volume (mesurée dans un ballon de 250 centimètres cubes rempli d'oxygène ozoné préparé par l'électrolyse) avec la quantité d'oxygène abandonnée à l'iodure de potassium (au moyen d'un autre ballon rempli du même gaz en quantité égale).

Cette méthode présente des inconvénients. L'analyse par l'iodure de potassium donne le poids de l'oxygène absorbé; il faut donc calculer le volume qu'occuperait ce poids dans les conditions de température et de pression où se trouve le gaz mesuré dans l'autre ballon. Or, ce calcul présente quelque incertitude, en raison du mélange de vapeur d'eau et d'essence de térébenthine. En outre, l'appareil ne permet pas de faire la mesure de la diminution du volume sans changement de pression : de là une nouvelle correction un peu incertaine. Quoi qu'il en soit, on a trouvé que la diminution de volume due à l'absorption par l'essence est à peu près le double du volume qu'occuperait l'oxygène absorbé par l'iodure de potassium, ce qui s'accorde avec l'hypothèse d'une densité de l'ozone égale à 1 fois 1/2 celle de l'oxygène.

	Diminution de volume.	Volume d'oxygène absorbé par l'iodure.		
Corps absorbant.	cent. cub.	Calculé. cent. cub.	Trouvé. cent. cub.	Différence. cent. cub.
Essence de térébentine	9,4	4,7	3,87	0,83
— —	8,0	4,0	3,42	0,58
— —	7,6	3,8	2,89	0,91
— —	6,8	3,4	3,06	0,34
— cannelle	7,4	3,7	3,10	0,60

On évite en grande partie les causes d'erreur en opérant de la manière suivante. On remplit deux ballons gradués, à long col, et de 230 centimètres cubes environ, avec de l'oxygène ozoné provenant d'une même préparation, et l'on mesure le volume du gaz sur l'eau dans les deux ballons. Puis on fait agir l'essence sur l'un de ces ballons, tandis que l'on détruit par la chaleur l'ozone contenu dans le second ballon. L'augmentation de volume du gaz dans le second ballon

n'a pas de correction à subir ; mais la diminution de volume du premier doit être corrigée pour l'action de l'essence. Pour déterminer cette correction, on traite à l'essence le second ballon, où l'ozone a été détruit par la chaleur, et l'on observe la petite variation du volume primitif.

Corps absorbant.	Diminution de volume par l'essence. cent. cub.	Dilatation par la chaleur. Calculée. cent. cub.	Observée. cent. cub.	Différence. cent. cub.
Essence de térébenthine	6,8	3,40	3,77	+ 0,37
— —	5,7	2,85	3,20	+ 0,35
— cannelle	5,8	2,90	3,14	+ 0,24
— térébenthine	5,6	2,80	3,32	+ 0,32
— —	6,7	3,35	3,30	— 0,05
— cannelle	6,9	3,45	3,45	— 0,00
— —	5,7	2,85	2,72	— 0,13

Ces résultats s'accordent donc bien avec l'hypothèse admise par l'auteur, savoir : *que la densité de l'ozone est 1 fois 1/2 celle de l'oxygène.*

Sur le phosphore amorphe et sur une nouvelle modification du phosphore ; par M. HITTORF (1).

M. Hittorf a constaté que le retour du phosphore rouge à l'état de phosphore ordinaire exige une température notablement plus élevée que celle qui avait été admise par M. Schroetter. Cette température serait de 447° centigr. au moins, suivant M. Hittorf. A une température moindre, le phosphore rouge peut se vaporiser. Sa vapeur possède une forte tension sans cesser d'appartenir à la modification rouge. La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge s'effectue facilement en portant le phosphore blanc en vase clos à une température supérieure à 300°. On peut opérer dans des vases en fer.

Le phosphore amorphe se vaporise sans se fondre, ainsi que cela a lieu pour l'arsenic.

M. Hittorf a réussi, après de nombreuses tentatives, à obtenir le phosphore sous une modification nouvelle, qu'il appelle *phosphore métallique cristallin.*

Pour l'obtenir, on chauffe en vase clos du phosphore rouge avec du plomb ; on peut opérer dans des tubes scellés en verre vert, dans une atmosphère d'acide carbonique. Au bout de 10 heures de chauffe, le plomb est recouvert de lamelles brillantes de phosphore à aspect métallique, lesquelles, vues par transparence, paraissent rouges.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVI, p. 197.

Pour avoir des cristaux à formes plus discernables, M. Hittorf traite le plomb des tubes par l'acide azotique à 1,1 de densité, qui n'attaque pas le phosphore rouge et qui dissout le plomb à l'état d'azotate.

Il reste une poudre cristalline de *phosphore métallique* présentant des *rhomboèdres* microscopiques dont l'angle paraît se rapprocher de celui de l'arsenic.

Sur l'iodure de potassium, par M. PAYEN (1).

1° Dans une solution saturée à froid, d'iodure de potassium pur on a ajouté 0,005 d'acide acétique ; la moitié de cette solution introduite dans un flacon rempli et bouché est restée exempte d'altération ; l'autre moitié concentrée au contact de l'air a pris une teinte d'un jaune orangé; elle contenait alors de l'acétate de potasse, de l'iodure de potassium et de l'iode libre.

2° Une solution aqueuse saturée d'iodure de potassium pur a été additionnée de 0,005 d'acide azotique. La moitié a été introduite dans un tube entièrement rempli, puis bouché; l'autre moitié ayant été mise dans un tube qui renfermait de l'air aux 9 dixièmes de sa capacité, les deux tubes bouchés furent maintenus durant cinq heures dans le même bain-marie vers 50°. Il ne se produisit de coloration que dans le tube contenant de l'air.

3° Avec l'acide oxalique, dans les mêmes conditions, on obtient les mêmes résultats.

4° Les mêmes réactions se passent à froid, seulement le phénomène est plus lent à se produire.

Ces acides et probablement beaucoup d'autres à la dose de 0,005 ne décomposent donc l'iodure de potassium que lorsqu'ils sont en présence de l'air.

Sur la conductibilité de l'acide hypoazotique pour l'électricité, par M. HEMPEL (2).

Une machine électrique étant en activité et donnant de fortes étincelles, si l'on place un vase renfermant de l'acide azotique et de la tournure de cuivre au-dessous de l'intervalle qui sépare le conducteur de la boule excitatrice, les étincelles cessent et la machine perd toute sa tension dès que la vapeur rutilante s'élève dans l'espace que tra-

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 254 (1866). — Voir un premier article dans ce volume, p. 274.

(2) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 58 (1866).

versait l'étincelle. La tension électrique se montre de nouveau et immédiatement lorsque, par le renouvellement de l'air, le nuage rouge a disparu. L'expérience ne réussit que dans l'air bien sec.

Sur l'hydraulicité de la magnésie, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

De la magnésie en morceaux compactes, obtenue par la calcination du chlorure de magnésium extrait de l'eau de la mer par le procédé de M. Balard, ayant été maintenue pendant plusieurs mois dans l'eau courante, au laboratoire de l'École normale, a pris une consistance remarquable, est devenue assez dure pour rayer le marbre, dont elle a la densité et la tenacité, translucide comme de l'albâtre et cristallisée dans des géodes formées à l'intérieur de la masse. Au bout de six années d'exposition à l'air, cette matière ne s'est nullement altérée et son analyse a donné les résultats suivants :

Eau	27,7
Acide carbonique	8,3
Alumine et oxyde de fer	1,3
Magnésie	57,1
Sable	5,6
	100,0

Cet hydrate, comme la brucite, n'attire donc pas l'acide carbonique pour se transformer en carbonate.

Pour prouver qu'il en est bien ainsi, M. H. Deville a préparé de la magnésie pure en calcinant au rouge sombre de l'azotate de cette base; il a pulvérisé la masse assez finement pour en faire avec l'eau une pâte demi-plastique qu'il a laissée séjourner pendant quelques semaines dans de l'eau distillée bouillie, puis enfermée dans un tube scellé à la lampe.

La magnésie s'est peu à peu combinée avec l'eau, a pris une dureté, une compacité et un aspect semblables à ce qu'on avait remarqué sur les premiers échantillons.

Après dessiccation à l'air elle avait pour composition

Eau	31,7	HO	30,7
Magnésie	68,3	MgO	69,3
	100,0		100,0

C'est donc un hydrate simple de magnésie.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 975 (1865).

On a fait avec cette substance des médailles coulées comme le plâtre, et qui ont fait prise sous l'eau de manière à présenter l'aspect du marbre.

La magnésie de M. Balard, calcinée au rouge vif, a des qualités hydrauliques remarquables. Calcinée à la température blanche pendant douze heures, pulvérisée et mise en pâte, elle ne fait plus prise avec l'eau, à moins qu'on ne la laisse plusieurs semaines au contact de l'air, et alors même elle durcit lentement, si bien que ses qualités hydrauliques sont presque perdues.

Un mélange de craie ou de marbre et de magnésie pulvérisée fournit avec l'eau une pâte un peu plastique qui se moule bien et qui donne, au bout de quelque temps de séjour dans l'eau, des produits d'une extrême solidité.

Le grès de Fontainebleau, pulvérisé, donne avec la magnésie un produit plus remarquable encore par son grain et sa solidité.

Le plâtre mélangé à la magnésie s'altère sous l'eau et en diminue les propriétés hydrauliques.

La dolomie, faiblement chauffée, fait prise sous l'eau très-rapidement et donne une pierre dont la dureté est vraiment extraordinaire.

Si la dolomie est plus fortement chauffée et qu'un peu de chaux se produise dans sa masse, cette chaux ne met pas encore obstacle à la prise, mais elle se sépare en veinules cristallisées qui sont de l'arragonite parfaitement pure.

Lorsqu'on chauffe au rouge la dolomie, le carbonate de chaux se transforme en chaux vive, et le produit entièrement calciné, pulvérisé et mis en pâte, se délite immédiatement dans l'eau.

Des expériences sur ces matières magnésiennes se poursuivent en ce moment dans le port de Boulogne, et jusqu'ici elles ont résisté après une longue épreuve.

Recherches sur les ciments hydrauliques, par M. E. FREMY (1).

D'après M. Vicat d'une part, et d'après MM. Rivot et Chatoney d'autre part, l'hydraulicité des ciments serait due à un simple phénomène d'hydratation qui rappelle la prise du plâtre.

Il résulte des recherches de M. Frémy, que la prise des ciments hydrauliques est due à deux actions chimiques différentes : 1° à l'hydratation des aluminates de chaux; 2° à une action *pouzzolanique* par suite de laquelle l'hydrate de chaux se combine avec les silicates.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. VII, p. 69.

Silicates de chaux. — L'auteur a préparé des silicates de chaux, 1° en versant un silicate alcalin soluble dans un sel de chaux; 2° par la réaction de la silice hydratée sur la chaux et par la calcination, à des températures diverses, de mélanges variables de silice et de chaux.

Tous ces silicates, réduits en poudre impalpable et mélangés avec de l'eau, ont produit des pâtes qui se sont desséchées lentement, mais qui n'ont jamais présenté le phénomène de la prise.

Donc, si dans la calcination d'un calcaire argileux il se forme du silicate de chaux, ce n'est pas l'hydratation de ce sel qui détermine la prise du ciment.

Silicates d'alumine et de chaux. — La silice a été combinée par voie sèche, en une foule de proportions, avec la chaux et avec l'alumine.

Ces sels se sont comportés, dans leur contact avec l'eau, comme les silicates de chaux. Ils n'ont jamais produit de prise comparable à celle que fournissent les ciments hydrauliques.

Telle n'est donc pas encore la cause de la solidification de ces ciments en présence de l'eau.

Aluminates de chaux. — Ces sels ont été produits en calcinant, à diverses températures, des mélanges, à proportions variables, d'alumine et de chaux.

Le mélange de

Chaux	93
Alumine	3

se fritte dans un fourneau à vent.

Les mélanges de

Chaux	80	Chaux	90
Alumine	20	Alumine	10

fondent complétement.

Ces aluminates sont cristallisés, alcalins; ils se combinent à l'eau avec dégagement de chaleur. Ces composés absorbent et retiennent avec énergie le soufre et le phosphore.

Ces aluminates, foisonnant comme la chaux, ne peuvent jouer aucun rôle dans la prise des ciments hydrauliques. Il n'en est pas de même des aluminates de chaux

$$Al^2O^3,CaO, \qquad Al^2O^3,2CaO, \qquad Al^2O^3,3CaO.$$

Réduits en poudre et gâchés avec de petites quantités d'eau, ils se solidifient presque instantanément en produisant des hydrates très-durs au sein de l'eau.

Ces aluminates ont en outre la propriété d'agglomérer des substances inertes comme le quartz; aussi l'aluminate

$$Al^2O^3,2CaO$$

mêlé à 50, 60 ou 80 p. % de sable, donne-t-il des poudres qui acquièrent la dureté et la solidité des meilleures pierres.

On sait que les ciments Portland ne sont de bonne qualité que lorsqu'ils sont produits à une température très-élevée. Or, les aluminates de chaux qui se solidifient dans l'eau n'acquièrent à un haut degré cette propriété que lorsqu'ils ont été exposés à une chaleur très-intense.

Ainsi, dans la fabrication des ciments Portland, la calcination a pour but de faire réagir à une haute température la chaux sur l'alumine et de déterminer la fusion de l'aluminate de chaux qui acquiert alors son maximum d'hydraulicité. En conséquence, l'aluminate de chaux est le principal agent hydraulique des ciments.

Est-ce le seul?

Le silicate de chaux et le silicate double d'alumine et de chaux qui existent toujours dans les ciments ne sont pas sans utilité.

Ces silicates n'exercent pas d'action directe sur l'eau. Mais un ciment, après sa calcination, contient de la chaux libre; l'aluminate de chaux en se décomposant dans l'eau peut aussi en produire. L'auteur a d'abord examiné si, dans les ciments et dans les mortiers, la chaux agit autrement qu'en absorbant l'acide carbonique de l'air ou en formant un hydrate qui se solidifie en se desséchant; ses expériences prouvent qu'il existe réellement certains corps qui peuvent contracter une combinaison avec la chaux et produire des masses qui acquièrent dans l'eau une grande solidité.

Les corps sur lesquels ont porté principalement les essais sont la silice et l'alumine prises différents états, l'argile desséchée et cuite à diverses températures, les terres cuites, les silicates naturels et artificiels, les principales roches, les phosphates et les carbonates insolubles, les corps remarquables par leur porosité, tels que le charbon animal et plusieurs produits d'usine.

Les terres cuites, les substances volcaniques, les argiles plus ou moins calcinées que l'on considère généralement comme des pouzzolanes, ne doivent pas être comprises dans cette classe de corps et ne durcissent pas avec l'hydrate de chaux CaO,HO.

Les substances réellement actives, les véritables pouzzolanes, sont les silicates de chaux simples ou multiples qui ne contiennent que 30

ou 40 p. °/₀ de silice, et qui sont assez basiques pour faire gelée avec les acides. Comme les bons ciments hydrauliques contiennent précisément ces silicates basiques, le rôle de ces corps dans la prise des ciments est d'agir comme pouzzolanes et de se combiner, sous l'influence de l'eau, à la chaux libre qui existe dans les ciments.

En résumé, la calcination d'un calcaire argileux ne donne lieu à un bon ciment hydraulique qu'autant que les proportions d'argile et de chaux sont telles qu'il puisse se former en premier lieu un aluminate de chaux représenté par l'une des formules :

$$Al^2O^3,CaO, \qquad Al^2O^3,2CaO, \qquad Al^2O^3,3CaO;$$

en second lieu, un silicate de chaux simple ou multiple très-basique, faisant gelée avec les acides et se rapprochant des formules suivantes :

$$SiO^3,2CaO, \qquad SiO^3,3CaO.$$

Sur la présence du niobium dans un minerai d'étain de Montebra (Creuse), par M. H. CARON (1).

Ce minerai est un oxyde d'étain accompagné de fer, de manganèse, de niobium, de tantale, etc. Sa composition est variable. Voici comment on peut en extraire le niobium :

Le minerai, débarrassé de sa gangue quartzeuse, est finement pulvérisé et lavé à l'augette; il est ensuite mélangé avec 25 p. °/₀ de son poids de charbon et 15 p. °/₀ de carbonate de soude sec. Après avoir fondu ce mélange dans un creuset de terre, on le coule dans un mortier de fonte. Au fond de la masse refroidie se trouve un culot d'étain, et par-dessus, la scorie qui contient le niobium. Cette scorie pulvérisée est attaquée par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, qui enlève la soude et une partie notable de l'étain non réduit. On obtient ainsi un résidu blanc sale composé de silice, d'oxydes d'étain, de niobium, de fer, etc., qui se dissout facilement dans l'acide fluorhydrique mélangé d'acide sulfurique; on étend d'eau, on filtre, et on fait évaporer jusqu'à expulsion de l'acide hydrofluosilicique; en ajoutant alors une grande quantité d'eau et en faisant bouillir, on précipite tout l'acide niobique de la liqueur. La matière ainsi précipitée contient de l'étain, du fer, du manganèse, et peut-être du tungstène : une digestion prolongée avec du sulfhydrate d'ammoniaque en sépare l'étain et le tungstène, et on enlève ensuite le fer et le manganèse par l'acide chlorhydrique dilué.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 1064 (1865).

Voici un autre procédé plus expéditif. Le minerai, pulvérisé et mélangé avec 25 p. $^0/_0$ de son poids de charbon, est chauffé au rouge simple pendant assez longtemps. Il est ensuite traité par l'acide chlorhydrique bouillant, qui dissout l'étain, le fer, etc., et laisse le niobium à l'état d'oxyde noir ou d'azoture brun. Ce résidu, lavé et séché, est placé dans un tube de verre traversé par un courant de chlore sec; en chauffant au rouge, on obtient des chlorures volatils qui, traités par l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, donnent un précipité d'acide niobique à peu près pur et qu'on achève de purifier en le faisant digérer avec du sulfhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait passer du chlore sur un mélange d'acide niobique et de charbon, on obtient les deux chlorures, l'un blanc et l'autre jaune, dont MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont donné la densité de vapeur. On y remarque aussi un chlorure orangé qui est probablement du chlorure de tungstène provenant de la présence d'une trace de ce métal, et un chlorure brun fusible, volatil, qu'on n'obtient qu'à la fin de l'attaque, en très-petite quantité et seulement dans des cas particuliers; ce corps paraît être un troisième chlorure de niobium. Ces trois chlorures diffèrent des trois chlorures de tungstène, en ce qu'ils ne sont pas solubles dans l'ammoniaque.

M. Caron a constaté la présence du tantale au moyen du fluorure de potassium, mais il n'est pas encore parvenu à obtenir l'acide tantalique exempt d'acide niobique.

La teneur du minerai en acides niobique et tantalique réunis varie entre 2 et 5 p. $^0/_0$.

M. H. Sainte-Claire Deville, en présentant ce travail à l'Académie, fait remarquer tout le profit que la science pourrait tirer de l'existence d'un minerai de niobium aussi abondant.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur l'Adamine, nouvelle espèce minérale, par M. C. FRIEDEL

(Mémoire rédigé par l'auteur).

En examinant un échantillon provenant de Chañarcillo (Chili), et appartenant à la collection de l'École impériale des Mines, j'ai remarqué dans un filon de calcite ferrugineuse, mélangée d'argent natif, et traversant un calcaire gris compacte, des grains cristallins qui m'ont paru ne se rapporter à aucune espèce minérale connue.

Ces grains, d'un jaune de miel, d'un éclat vitreux assez vif, sont rayés par la fluorine et rayent la calcite. Leur poussière est blanche. Chauffés dans un tube, ils décrépitent faiblement et dégagent une petite quantité d'eau, mais seulement à une température élevée ; en même temps, ils deviennent blancs et prennent l'aspect de la porcelaine. Sur le charbon, ils fondent en s'entourant d'une auréole de zinc, et en émettant une très-faible odeur arsénicale. Quand on les chauffe dans un tube avec du carbonate de soude et du charbon, on obtient un anneau d'arsenic. Avec le borax au feu d'oxydation, la perle est jaune à chaud, incolore à froid. Sur la lame de platine, avec du carbonate de soude, il se forme une fritte d'un vert bleuâtre clair.

La substance est assez soluble dans l'acide chlorhydrique même étendu. Elle paraît être attaquée aussi par l'acide acétique, ce qui empêche de la dégager de sa gangue à l'aide de ce réactif.

La densité à 18° a été trouvée de 4,338. Les fragments présentent deux clivages nets, dont l'angle est de 107°, 7', en moyenne.

Ces caractères suffisaient pour indiquer l'existence d'un arséniate hydraté de zinc renfermant une petite quantité de fer et de manganèse, et différant de la *kœttigite*, dont les propriétés s'éloignent beaucoup de celles que je viens d'indiquer (1).

J'avais remarqué, accompagnant la substance jaune, de très-petits cristaux incomplets, d'un joli violet, qui m'avaient d'abord paru, à cause de leur couleur, appartenir à une autre espèce. Ils se rapportent néanmoins à la même ; c'est ce qu'indique leur manière de se comporter au chalumeau : malgré leur couleur, ils ne colorent pas plus le borax que ne le font les grains cristallins jaunes. Les angles que j'ai pu mesurer s'accordent également avec ceux que M. Des Cloizeaux a trouvé appartenir au nouvel arséniate de zinc (2). En effet, ce zélé minéralogiste ayant eu l'occasion de voir les échantillons que j'étudiais,

(1) La kœttigite se trouve en croûtes cristallines tendres, roses ou fleur de pêcher, montrant un seul clivage, et probablement isomorphes avec le cobalt arséniaté. Sa composition répond à la formule :

$$\text{Zn}^3\text{As}^2\text{O}^8 + 8\text{H}^2\text{O} \quad \text{ou} \quad 3\text{ZnO},\text{AsO}^5 + 8\text{HO},$$

en anciens équivalents, formule dans laquelle une partie du zinc est remplacée par du cobalt et du nickel.

(2) Les angles que j'ai pu mesurer sur les petits fragments de cristaux sont, outre l'angle des clivages (a^1a^1), les suivants :

		Des Cloizeaux.
a^1h^3 =	122°,8' — 122°,37	122°,4 — 122°,37
mg^3 =	161°,43 — 161°,50	161°,3 — 161°,43
a^1g^3 *adj.* =	105°,28'— 106°,35'	105°,6 — 105°,55

passé en revue, dans la riche collection de M. Adam, les minéraux venant de Chañarcillo, et il trouva associés à de beaux cristaux d'embolite d'autres cristaux brillants d'un violet clair, qui, tout examen fait, présentaient les mêmes caractères chimiques que la matière jaune décrite plus haut, et possédaient également deux clivages faisant entre eux un angle de 107°. Ces cristaux lui ont permis de déterminer la forme cristalline de la nouvelle espèce avec beaucoup plus de détails et de rigueur que je n'aurais pu le faire sur des fragments imparfaits, extraits de l'échantillon de l'École des Mines.

Ainsi qu'on le verra plus loin, par la note que M. Des Cloizeaux a bien voulu me remettre, cette forme est presque identique avec celle de l'olivénite et de la libéthenite.

L'analyse a été exécutée sur de petits fragments soigneusement triés à la loupe. On a déterminé l'eau en calcinant dans un courant d'air sec la matière réduite en poudre fine, et en recueillant l'eau comme dans les analyses organiques.

Poids de l'arséniate	0gr,7575
Augmentation de poids du tube	0gr,0345
Perte de poids de la nacelle	0gr,0034 (1)

La substance ainsi calcinée a été dissoute dans l'acide chlorhydrique; puis la liqueur a été additionnée d'acide sulfureux, et modérément chauffée jusqu'à disparition de l'odeur de cet acide. On a précipité l'arsenic par l'hydrogène sulfuré ; au bout de huit jours, la liqueur ne sentant plus que faiblement l'hydrogène sulfuré, on a recueilli le sulfure sur un filtre taré; on l'a séché et pesé.

On a trouvé ainsi : Sulfure d'arsenic, 0gr,378.

On a détaché du filtre 0gr,3715 de ce sulfure, et on l'a dissous à l'aide du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, à l'exception d'une petite quantité de soufre (0gr,021) qui est restée indissoute et qu'on a recueillie sur un petit filtre taré.

Dans la liqueur, on a dosé le soufre à l'état de sulfate de baryte, et après élimination de l'excès de baryte, on a précipité l'arsenic à l'état

(1) Dans une détermination d'eau faite simplement par calcination, on a trouvé un chiffre inférieur et se rapprochant davantage de la formule :

Arséniate employé	0gr,8495
Perte après calcination	0gr,0298

soit eau 3,80 p. %. La même quantité de matière a donné par l'hydrogène sulfuré, en présence de l'acide acétique, un précipité qui, transformé en carbonate et calciné, pesait 0gr,4775; c'était de l'oxyde de zinc mélangé d'un peu d'oxyde ferrique, ensemble 56,20 p. %.

d'arséniate ammoniaco-magnésien. Ce dernier sel a été recueilli sur un filtre taré, séché à 100° et pesé.

On a trouvé : Sulfate de baryte, 1gr,208, soit soufre 0,1669, ce qui donne pour l'arsenic, en tenant compte de la partie non dissoute du précipité, 0gr,1845.

D'un autre côté, on a eu : Arséniate ammoniaco-magnésien 0gr,471, ce qui correspond à arsenic 0gr,1859.

L'accord de ces deux nombres prouve que le précipité ne renfermait pas de sulfure de zinc.

La petite quantité de soufre non dissoute a été traitée sur le filtre par le sulfure de carbone, qui en a dissous la plus grande partie. Il est resté une faible proportion de sulfure d'arsenic qui s'est dissoute dans l'ammoniaque, et qu'on a pesée après avoir évaporé l'ammoniaque. Sulfure d'arsenic, 0gr,004.

La liqueur chlorhydrique, dans laquelle s'était déposé le sulfure d'arsenic, a été légèrement sursaturée d'ammoniaque, puis additionnée d'un excès d'acide acétique. On y a fait passer ensuite un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc s'est déposé légèrement coloré et a été recueilli sur un filtre. Après un lavage rapide, il a été traité sur le filtre même par l'acide chlorhydrique; il s'y est dissous, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, sauf une petite quantité d'une poudre jaune, qui a été dissoute dans l'ammoniaque et pesée dans une petite capsule, après évaporation de l'ammoniaque; c'était du sulfure d'arsenic (0gr,0095), qu'on a ajouté à celui précédemment trouvé. Ces 0gr,0135 renfermaient 0gr,0082 d'arsenic, qui ajoutés à la quantité trouvée dans le sulfure détaché du filtre, augmentée proportionnellement à la quantité totale de sulfure, donnent pour l'arsenic, total 0gr,1969, soit pour l'acide arsénique 0gr,3019.

Le zinc a été précipité par le carbonate de soude, recueilli sur un filtre, lavé, calciné et pesé. L'oxyde pesait 0gr,4215. Quoique blanc, l'oxyde de zinc renfermait un peu de peroxyde de fer qu'on en a séparé en dissolvant l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, et sursaturant légèrement par l'ammoniaque. On a trouvé ainsi 0gr,010 de sesquioxyde de fer. Il reste donc pour l'oxyde de zinc 0gr,4115.

Dans la liqueur séparée du sulfure de zinc, le sulfhydrate a donné un léger précipité de sulfure de fer, qui, transformé en peroxyde (0gr,0025), a été réuni à celui précédemment trouvé ; on a donc pour le peroxyde de fer total 0,0125 qui répondent à 0gr,01125 de protoxyde.

Quant au manganèse, sa quantité était trop faible pour qu'il pût être dosé.

On a donc :

		Oxygène.	Rapports.	Théorie $As\text{Zn}^2H\Theta^5$
Acide arsénique	39,85	13,86	5	40,20
Oxyde de zinc	54,32	10,73	3,98	56,64
Protoxyde de fer	1,48	0,33		
Oxyde de manganèse	trace			
Eau	4,55	4,04	1,45	3,14
	100,20			

La proportion d'eau trouvée est un peu trop forte; mais la matière a pu absorber un peu d'humidité pendant les pesées. Néanmoins les rapports donnés par l'analyse s'accordent avec la formule

$As^2\text{Zn}H\Theta^5$ ou $AsO^5 4\text{Zn}O,HO$ (anciens équivalents),

qui, rapprochée de la forme cristalline, montre l'isomorphisme le plus complet, existant entre la nouvelle substance, l'olivénite et la libethénite. Le fait est remarquable en lui-même, les exemples d'isomorphisme des sels de zinc avec les sels de cuivre étant extrêmement rares. Il sera permis aussi de faire observer qu'en admettant la diatomicité du zinc et du cuivre, on se rend parfaitement compte de la stabilité du groupement salin $As\text{M}^2H\Theta^5$, et du rôle que joue la demi-molécule d'eau qu'il renferme et qui est nécessaire pour le compléter. L'acide arsénique (hydraté) tribasique sera saturé par le remplacement des 3H qu'il renferme par $\frac{3}{2}$ Zn; mais Zn étant indivisible débordera, s'il est permis d'employer cette expression, le groupe arsénique, et entraînera avec lui un résidu $H\Theta$, de même que, dans l'apatite et dans la Wagnérite, comme l'a montré M. Wurtz, la chaux ou la magnésie d'atomicités paires, pour saturer un acide d'atomicité impaire, s'adjoignent un atome impair de chlore ou de fluor.

C'est ce que montrent les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}As\Theta\\ \text{Zn}\\ \text{Zn}\end{matrix}\right\}\Theta^3 \quad \left.H\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}Ph\Theta\\ Mg\\ Mg\end{matrix}\right\}\Theta^3 \quad Fl \qquad \left.\begin{matrix}3Ph\Theta\\ 4Ca\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta^9 \quad Cl$$

Adamine. Wagnérite. Apatite.

Je proposerai de donner le nom d'*Adamine* au nouvel arséniate de zinc, pour rendre hommage à la libéralité avec laquelle M. Adam met à la disposition des minéralogistes les richesses qu'il a accumulées depuis de longues années, avec une persévérance et une connaissance des minéraux qui font de sa collection un trésor unique, et pour rappeler en même temps que les plus beaux cristaux de la nouvelle substance ont été trouvés dans cette précieuse collection.

Sur la forme cristalline et les propriétés optiques de l'Adamine, par M. DES CLOIZEAUX.

Les cristaux d'Adamine que j'ai trouvés dans la collection de M. Adam ont des dimensions qui ne dépassent guère 2 millimètres; ils sont fortement engagés les uns dans les autres, et tapissent un petit filon dans une gangue ferrugineuse pénétrée de calcaire et sur laquelle repose un groupe de jolis cristaux d'embolite verte de Chañarcillo. Au premier aspect, le vif éclat vitreux de l'Adamine, sa couleur d'un violet plus ou moins foncé par places et sa transparence font ressembler la nouvelle substance à une croûte d'améthyste pâle; mais l'illusion est promptement dissipée par la forme des cristaux, par leurs clivages et leur peu de dureté.

Les cristaux, dont l'apparence générale est celle d'un octaèdre cunéiforme, peuvent être rapportés à un prisme rhomboïdal droit de 91°33′, et ils présentent un isomorphisme complet avec l'olivénite et la libéthénite. La combinaison la plus habituelle se compose des formes m, h^3, g^3, g^1, a^1. M. Friedel a de plus observé une face $b^{\frac{1}{2}}$ sur l'un des fragments de clivage qu'il a analysés. Le biseau a^1 est toujours très-prédominant et ses faces offrent un clivage très-net. Les faces des cristaux sont plus ou moins fortement ondulées, et, malgré leur éclat, leurs incidences ne peuvent pas se mesurer avec une très-grande précision.

Voici le tableau comparatif des angles calculés, des angles mesurés et des angles correspondants de l'olivénite.

	Calculé.	Observé.	Olivénite; calculé.
mm =	91°33′	91°52′, moyenne	92°32′
mh^3 adj. =	161°43′30″	161°38′ à 162°50′	
mg^3 adj. =	161°25′	161°3′ à 161°43′	
mg^1 =	134°13′30″	134°34′ à 134°42′	133°44′
h^3g^1 =	115°57′	116° à 116°51′	
* h^3h^3 =	128°6′ en avant	128°6′	
g^3g^1 =	152°49′	152°5′ à 153°40′	
g^3h^3 adj. =	143°8′	143° à 143°28′	
g^3g^3 =	125°38′ sur g^1	125°14′ à 125°48′	
* a^1a^1 =	107°20′ sur p	107°20′	108°36′
a^1a^1 =	72°40′ sur h^1	72°15′, moyenne	72°24′
$b^{\frac{1}{2}}m$ =	135°45′		135°53′
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ =	120°4′ sur a^1		120°30′
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ =	118°14′ de côté		117°30′
ma^1 adj. =	115°7′		115°34′
h^3a^1 adj. =	122°11′	122°4′ à 122°37′	
g^3a^1 adj. =	105°42′	105°[illegible]′ à 105°55′	
g^3a^1 opp. =	74°18′	74°20′	

	Calculé.	Observé.	Olivénite; calculé.
$h^3b^{\frac{1}{2}}$ adj.	= 132°51′		
$h^3b^{\frac{1}{2}}$	= 104°4′ sur m	104°20′ à 26′	
$b : h$	:: 1000 : 512,973,	D = 716,606,	d = 697,478.

L'enveloppe extérieure des cristaux est, en général, plus transparente et d'un violet plus prononcé que le noyau central, qui tire sur le jaune et n'est quelquefois que translucide. Le plan des axes optiques est parallèle à la base du prisme primitif, comme dans l'olivénite et la libéthénite. La bissectrice *aiguë,* positive comme dans l'olivénite, est normale au plan g^1, et par conséquent parallèle à la grande diagonale de la base, comme dans la libéthénite. La dispersion des axes est très-forte et $\rho < \upsilon$. L'angle apparent des axes est très-ouvert et ne peut se mesurer que dans l'huile. J'ai trouvé à 13° centigrades :

1° Sur une lame normale à la bissectrice *aiguë* et appartenant à la variété jaune analysée par M. Friedel :

2H = 108°34′ rayons rouges; 111°39′ rayons bleus;

2° Sur une lame normale à la bissectrice *obtuse* et prise dans un cristal violet transparent :

2H = 115°50′ rayons rouges; 113°52′ rayons bleus.

L'angle apparent, dans l'huile, des axes optiques de l'olivénite étant, d'après mes observations, de 105°5′ pour les rayons rouges et de 109°47′ pour les rayons bleus, autour d'une bissectrice *positive,* normale à h^1, on voit que l'adamine et l'olivénite ne diffèrent optiquement qu'en ce que leurs bissectrices aiguës sont rectangulaires l'une à l'autre. Il était donc permis d'admettre *a priori* que la formule chimique de l'adamine devait être $As\text{Ƶ}n^2H\text{Ɵ}^5$, qui correspond à celle de l'olivénite.

Sable granatifère de Pesaro; thullite de Traversella; bustamite du Vicentin, par **M. V. PISANI** (1).

Sable granatifère de Pesaro dans les Marches (Italie). — Ce sable est fin, composé de petits grains cristallins roses et blancs, mêlés à des parties jaunâtres, à du fer oxydulé magnétique et à d'autres grains noirs attirables à l'aimant. On l'emploie pour la taille des cristaux. Les grains roses sont un véritable grenat. Ils sont transparents, sans action sur la lumière polarisée, fusibles au chalumeau en une scorie

(1) *Comptes rendus,* t. LXII, p. 100 (1866).

noire, et deviennent alors attaquables en grande partie par l'acide chlorhydrique. Voici leur composition :

		Oxygène.		Rapports.
Silice	36,19	19,29		2
Alumine	22,66	10,56		1
Protoxyde de fer	33,67	7,47	10,22	1
Protoxyde de manganèse	1,62	0,36		
Chaux	3,76	1,07		
Magnésie	3,32	1,32		
	101,22			

Cette composition est celle du grenat almandin.

Thulite compacte de Traversella (Piémont). — Cette matière forme de petites veines mêlées de talc et d'amphibole. Elle est compacte, translucide. Sa couleur est rose ; sa dureté = 6,5 ; sa densité = 3,02. Elle contient :

		Oxygène.		Rapports.
Silice	41,79	22,27		3
Alumine	31,00	14,44		2
Protoxyde de fer	1,95	0,43	7,02	1
Chaux	19,68	5,62		
Magnésie	2,43	0,97		
Eau	3,70	»		»
	100,55			

Ce minéral très-rare n'avait été encore rencontré qu'en Norwége.

Bustamite du Vicentin. — Ce minéral provient de Monte-Civillino, entre Schio et Valdagno. Il se présente en nodules à structure fibroso-lamellaire, accompagnés de parties noires qui sont un produit de décomposition de la rhodonite. Sa couleur est d'un gris rose; sa densité est 3,161.

Cette substance a donné à l'analyse :

		Oxygène.		Rapports.
Silice	46,19	24,62		2
Protoxyde de manganèse	28,70	6,47	11,34	1
Chaux	13,23	3,78		
Magnésie	2,17	0,86		
Protoxyde de fer	1,05	0,23		
Carbonate de chaux	6,95	»		»
Eau	3,06	»		»
	101,35			

Cette analyse, abstraction faite du calcaire mélangé, est assez rapprochée de celle de la bustamite du Mexique, analysée par M. Dumas et par Ebelmen.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Séparation de la chaux et de la magnésie, par M. SONSTADT (1).

Le procédé de l'auteur est fondé sur la différence de solubilité du tungstate de chaux et de celui de magnésie. Les sels de chaux, même très-étendus, donnent, par l'addition du tungstate de soude, à une température de 40 ou 50°, un précipité dense de tungstate de chaux ; les sels de magnésie ne donnent de précipité que lorsqu'ils sont très-concentrés; mais la présence des sels de magnésie, et surtout des sels d'ammoniaque, augmente la solubilité du tungstate de chaux.

Pour opérer la séparation de la chaux et de la magnésie, on étend convenablement leur dissolution, à laquelle on ajoute un très-léger excès d'ammoniaque; si, par l'addition du tungstate de soude, il se forme un précipité floconneux, on ajoute encore quelques gouttes d'ammoniaque, et si le précipité ne se redissout pas, il est dû à la présence d'un autre métal, le manganèse, par exemple. Comme le précipité de tungstate de chaux est très-lent à se former, on chauffe la solution pendant quelques heures, sans la faire bouillir; quand le précipité s'est réuni, on le filtre, on le lave à l'eau pure, puis à l'eau légèrement ammoniacale, et après dessiccation on le détache du filtre, on le calcine et on incinère le filtre.

La liqueur séparée du tungstate de chaux doit alors être acidulée par l'acide chlorhydrique, pour précipiter l'acide tungstique, puis on y précipite la magnésie par la méthode ordinaire.

Emploi du peroxyde de plomb dans l'analyse quantitative, par M. LOEWENTHAL (2).

Dans le dosage de l'acide azoteux par le bioxyde de plomb, d'après la méthode de M. Peligot, il se dissout toujours, suivant M. Feldhaus, plus de plomb que ne l'indique l'équation

$$AzO^3 + AzO^5 + 2PbO^2 = 2PbO,AzO^5.$$

Cela tient à ce que le bioxyde de plomb, quel que soit son mode de préparation, mis en présence d'un acide, dégage constamment de

(1) *Chemical New's*, t. CCLXXIV, p. 98. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 316.

(2) *Zeitsch. für anal. Chemie*, t. III, p. 176.

petites bulles gazeuses, et après quelque temps la liqueur renferme du plomb en dissolution. L'auteur estime que le gaz qui se dégage ainsi est de l'oxygène. L'acide acétique faible, lui-même, donne lieu à cette réaction.

Séparation du bismuth du plomb, par M. PATERA (1)

Dans la solution des deux métaux dans l'acide azotique, on plonge une lame de plomb pure, sur laquelle le bismusth métallique ne tarde pas à se déposer. S'il y a beaucoup de bismuth en présence, on étend la solution d'eau à mesure que ce métal se dépose. Lorsque tout le bismuth a été précipité sous la forme d'une poudre noire, on retire la lame de plomb, on la rince et l'on rassemble le précipité sur un filtre, où on le lave d'abord à l'eau, puis à l'alcool; on le fait enfin sécher à une douce chaleur et on le pèse.

D'après M. Patera, cette méthode est bien plus facile, plus économique et au moins aussi exacte que celle généralement suivie dans les usines métallurgiques, qui consiste à transformer les deux métaux en chlorures, qu'on sèche et qu'on sépare par l'alcool concentré, additionné d'éther. Le chlorure de plomb est insoluble, tandis que le chlorure de bismuth se dissout.

Dosage de l'urane dans les minerais d'urane, par M. PATERA (2).

On dissout une quantité pesée de minerai dans l'acide azotique, dont on évite avec soin un excès sensible. On étend la solution d'eau et, sans la filtrer, on la sursature avec du carbonate sodique. On porte le tout à l'ébullition pour compléter la dissolution de l'urane et décomposer les bicarbonates de fer, de chaux, etc., qui se précipitent à l'état de carbonates. On filtre et on lave le précipité avec de l'eau chaude; à la solution, qui renferme tout l'urane, on ajoute de la soude caustique, qui précipite l'urane à l'état d'uranate sodique d'un beau jaune orangé. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave légèrement, puis on le sèche.

Après dessiccation, on sépare la matière le mieux possible du filtre, on brûle ce dernier, et on calcine le tout dans un creuset en platine. Le produit calciné est délayé dans l'eau, filtré, lavé complétement, séché, calciné de nouveau et pesé.

(1) Institut impérial de géologie. Séance du 20 mars 1866.

(2) Dingler, *Polytechn. Journal*, t. CLXXX, 1866, p. 242.

On obtient ainsi l'uranate acide de soude $2(U^2O^3),NaO$, dont le poids permet de calculer la proportion d'oxyde uranoso-uranique d'après laquelle on estime la valeur du minerai. 100 parties d'uranate acide de soude correspondent à 83 parties d'oxyde uranoso-uranique.

Un grand nombre de ces essais, faits à Joachimsthal, comparativement avec des analyses complètes des mêmes minerais, ont démontré que le procédé très-simple qui vient d'être décrit donne des résultats suffisamment exacts.

Détermination du soufre, du chlore, du phosphore, etc., dans les combinaisons organiques, par M. L. CARIUS (1).

La méthode de dosage du soufre, dans les combinaisons sulfurées, fondée sur l'action de l'acide azotique dans des tubes scellés, n'est pas applicable dans tous les cas. Mais on obtient tout le soufre à l'état d'acide sulfurique lorsqu'on traite le contenu du tube par le carbonate de soude et lorsqu'on fond le mélange dans un creuset de platine. On peut éviter cette dernière opération en substituant à l'emploi de l'acide azotique celui d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide azotique à 1,4 de densité (3 à 4 parties d'acide pour 1 de bichromate).

Le liquide brun verdâtre qu'on obtient après avoir chauffé à 200° doit être alors traité par 8 à 10 fois son volume d'eau, et chauffé pendant une heure environ avec de l'alcool pour réduire l'excès de bichromate de potasse; le sulfate de baryte, qu'on obtient alors par l'addition d'azotate de baryte, est complétement exempt de chrome.

Cette méthode n'est pas applicable au dosage du phosphore; dans la plupart des composés phosphorés, l'oxydation par l'acide azotique seul est complète; pour d'autres, notamment pour l'oxyde de triéthylphosphonium et pour l'iodure de tétréthylphosphonium, ce moyen d'oxydation est insuffisant. Dans ce cas, l'auteur recommande l'emploi de l'iodate d'argent additionné de deux fois son poids d'acide sulfurique; il faut employer environ $\frac{1}{5}$ d'iodate de plus que n'en exige l'oxydation complète et chauffer à 180°. On reprend le contenu du tube par l'eau, on ajoute de l'acide sulfureux pour réduire l'excès d'iodate d'argent et précipite l'acide phosphorique, dans la liqueur filtrée, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le procédé de dosage du chlore, du brome et de l'iode, fondé sur

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 129.

l'oxydation par l'acide azotique en présence de l'azotate d'argent, est infaillible pour tous les corps très-hydrogénés; lorsque l'on a affaire à des corps de la série aromatique, il est bon d'employer un mélange d'acide azotique à 1,4 de densité et de bichromate de potasse; le chromate d'argent produit dans cette circonstance est facilement détruit en traitant le contenu du tube par l'alcool.

L'eau camphrée est-elle un réactif de l'albumine? par M. F. MONOYER (1).

D'après M. Lightfoot, l'eau camphrée précipiterait l'albumine et serait un des réactifs les plus délicats de cette substance (2). L'auteur établit, par une série de considérations, que l'interprétation des faits observés par M. Lightfoot est erronée. D'après ce savant, lorsqu'on fait tomber une goutte de blanc d'œuf dans un verre d'eau à la surface de laquelle tournoie un fragment de camphre, il se forme une pellicule opaque; il explique ce phénomène par une coagulation de l'albumine sous l'influence du camphre.

On peut s'assurer que le phénomène se produit tout aussi bien en l'absence du camphre. Ce phénomène peut se rattacher à ceux signalés par M. Melsens et relatifs à la coagulation de l'albumine par des influences mécaniques (3). M. Monoyer a observé que, dans les mêmes circonstances, l'albumine du sérum ne se coagule pas, et il donne, pour le phénomène signalé par M. Lightfoot, l'explication suivante : 1° les modifications que le blanc d'œuf éprouve, lorsqu'il est versé dans l'eau, sont l'effet d'une action osmotique et non un résultat de l'agitation; 2° ce n'est pas l'albumine du blanc d'œuf qui forme la pellicule à la surface de l'eau, mais une autre matière, membraneuse ou muqueuse, contenue dans le blanc d'œuf et distincte du sérum, qui se sépare de l'albumine au moment où la goutte de blanc d'œuf tombe dans l'eau.

(1) *Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie*, 20 janvier 1865.

(2) *Répertoire de Chimie appliquée*, p. 182. Mai 1863.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 170.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les combinaisons d'alcool et d'eau, par M. MENDELEJEFF (1).

L'auteur a repris l'étude des densités des mélanges d'alcool et d'eau; il a commencé par vérifier la densité de l'alcool absolu. Cette densité, à 20° (celle de l'eau à 4° = 1), est égale à 0,78945 (Muncke, 0,7895; Townes, 0,78959; Drinkwater, 0,7899; Baumhauer, 0,7899; Kopp, 0,79277). La pureté de cet alcool avait été contrôlée par tous les moyens connus; il avait été obtenu en déshydratant l'alcool par la chaux, à laquelle on ajoutait un fragment de baryte. Il est à remarquer que l'*alcool absolu,* à une certaine température, peut enlever de l'eau à la chaux hydratée. L'odeur de l'alcool diminue à mesure qu'on répète les rectifications sur la chaux; l'alcool absolu *pur est inodore.* Il bout à 78°,303. M. Regnault avait trouvé 78°,28. Sa densité à diverses températures est donnée par l'équation

$$D = 0,80625 - 0,000834\,t - 0,00000029\,t^2.$$

D'après cette formule, on trouve pour la densité de l'alcool absolu :

à 0°	0,80625	à 20°	0,78945
5°	0,80207	25°	0,78522
10°	0,79788	30°	0,78096
15°	0,79367		

Le maximum de contraction qu'éprouve l'alcool en se mélangeant à l'eau correspond à un mélange de 45,88 d'alcool et de 54,12 d'eau. Ce mélange correspond à la formule :

$$C^4H^6O^2 + 3HO$$

qui renferme 46 p. % d'alcool. C'est à ce mélange que correspond le maximum de contraction, à toutes les températures, comme on peut le voir par le tableau suivant; la contraction y est exprimée en centièmes du volume du mélange total.

Alcool p. %	à 0°	à 10°	à 15°	à 20°	à 30°
40	40666	38180	37075	36060	34306
45	41440	38936	37821	36796	35023
46	41461	38956	37840	36815	35041
47	41441	38937	37823	36799	35017
50	41145	38678	37581	36575	34839

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, 1865, t. IV, p. 119.

Enfin, l'auteur réunit dans une table le poids spécifique des mélanges d'alcool et d'eau, la densité de l'eau à 4° étant prise pour unité; cette table est calculée au moyen d'une formule assez compliquée d'ailleurs.

Densité de l'alcool aqueux.

Alcool p. %	à 0°	à 10°	à 20°	à 30°
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98407	98195	97892
15	97995	97816	97525	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	97115	96672	96185	95628
30	96540	95798	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89044	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	87427	85580	84719
80	86035	85515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79753
100	80625	77988	78945	78096

Sur les mono- et di-iodhydrates d'allylène et d'acétylène, par M. A. SEMENOFF (1).

L'allylène se combine presque instantanément avec l'acide iodhydrique, si le gaz employé est pur et l'acide concentré.

Le di-iodhydrate d'allylène qui se forme est un liquide dense, peu mobile, peu soluble dans l'alcool, mais très-soluble dans l'éther. Il se colore à l'air et à la lumière, et il distille vers 148° en se décomposant d'une manière sensible. Sa densité est 2,44 à 0°.

La densité de l'iodure de propylène, qui est isomère de ce corps, est de 2,49 à 18°,5.

Lorsqu'on fait digérer ce corps avec une solution alcoolique de potasse, il se forme du mono-iodhydrate. Ce nouveau composé est un liquide incolore, très-volatil, fortement réfringent, ne se colorant pas à la lumière, bouillant à 82°. Sa densité est de 1,83 à 0°, et 1,80 à 16°.

C'est un isomère de l'iodure d'allyle, car ce corps bout à 102°.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 646 (1865).

L'acétylène se combine plus difficilement que l'allylène avec l'acide iodhydrique. Même après un contact de plusieurs mois, on n'a qu'un mélange de di-iodhydrate et de mono-iodhydrate. Pour compléter la réaction, on a chauffé ce produit avec de l'acide iodhydrique pendant une heure, en vase clos, à 100°; mais le produit obtenu n'est pas parfaitement pur.

Pour préparer le monoiodhydrate, on fait digérer à froid le produit brut de la réaction précédente avec une quantité équivalente de potasse en solution alcoolique. On distille ensuite et on précipite la solution par l'eau.

Le mono-iodhydrate d'acétylène est un liquide très-volatil, incolore, mobile, d'une odeur agréable, bouillant à 62°.

Il est isomère et non identique avec l'éthylène mono-iodé; celui-ci, d'après M. Regnault, bout à 56°.

Sur les combinaisons du glycide chlorhydrique avec les chlorures d'acides et les acides anhydres, par M. P. TRUCHOT (1).

Les chlorures d'acides et les acides anhydres produisent, par une union pure et simple avec l'épichlorhydrine, les éthers glycériques correspondants.

Acétodichlorhydrine. — L'épichlorhydrine et le chlorure acétique, abandonnés pendant quinze jours à la température ordinaire ou chauffés en vases clos à 100° pendant quelques heures, se combinent presque intégralement à équivalents égaux. Au moyen de distillations fractionnées on obtient un produit bouillant de 202 à 203° sous la pression de 740mm; c'est l'acétodichlorhydrine de M. Berthelot :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^2H^3O \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} O.$$

Butyrodichlorhydrine. — On l'obtient d'une manière tout à fait analogue. C'est une huile limpide ayant l'odeur de l'ananas. Sa densité à 11° est 1,194. Elle bout de 226 à 227° sous la pression de 738mm. Sa formule est :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^4H^7O \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} O.$$

Valérodichlorhydrine. — Le mélange d'épichlorhydrine et de chlorure acétique s'échauffe notablement. Porté à 100° pendant deux

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 1170 (1865).

heures, il fournit un liquide demi-sirupeux ayant l'odeur de l'acétate d'amyle. Sa densité à 11° est 1,149, et son point d'ébullition 245° sous la pression de 737mm. Sa formule est :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5 \\ C^5H^9O \\ Cl^2\end{matrix}\right\} O.$$

Benzodichlorhydrine. — On n'obtient que fort peu de ce produit en chauffant à 100° pendant huit heures un mélange d'épichlorhydrine et de chlorure benzoïque; mais à 180°, quatre heures suffisent. Ce corps se décompose vers 300° sous la pression ordinaire, mais sous une pression de 4 à 5 centimètres de mercure, il distille régulièrement à 222°. C'est un liquide oléagineux, possédant une odeur benzoïque agréable; sa densité à 8° est 1,441.

Outre ces éthers, on obtient dans ces réactions des combinaisons d'un équivalent de chlorure acide avec plusieurs équivalents de glycide chlorhydrique.

Diacétochlorhydrine. — Un mélange d'acide acétique anhydre et d'épichlorhydrine, chauffé en vase clos à 180° pendant quatre heures, fournit un produit bouillant à 245° sous la pression de 740mm, et dont la densité est de 1,243 à 4°. La formule de ce corps est :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ (C^2H^3O)^2 \\ Cl\end{matrix}\right\} O^2.$$

Sur la sulfobenzide et sa décomposition par le perchlorure de phosphore, par **M. R. OTTO** (1).

L'auteur a fait réagir le perchlorure de phosphore sur la sulfobenzide dans l'espoir d'y remplacer l'oxygène par une quantité équivalente de chlore; mais la réaction se fait d'une manière toute différente. Si l'on mélange les deux corps, molécule pour molécule, il ne se produit pas d'action à froid; mais si l'on chauffe pendant plusieurs heures au bain d'huile, à 160-170°, en faisant retomber les vapeurs condensées, on n'obtient que des produits volatils qu'on peut séparer par distillation fractionnée.

Ces produits sont :

1° Du protochlorure de phosphore bouillant à 78-80°. Ce corps retient un produit sulfuré et oxygéné qu'on ne peut pas en séparer par distillation. Si l'on verse ce chlorure impur (qui renferme 3,7 p. % de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 154. Novembre 1865.

soufre) dans l'eau, il se forme, outre les acides phosphoreux et chlorhydrique, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique qui, par leur présence simultanée, produisent un précipité de soufre.

2° Du monochlorobenzol $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ bouillant à 133-134° qu'on purifie en lavant à l'eau et à la potasse le produit brut bouillant de 120 à 140°; ce monochlorobenzol est identique à celui obtenu directement par l'action du chlore sur la benzine. Traité par l'acide azotique concentré, il donne de magnifiques aiguilles de chloronitrobenzol.

3° Du chlorure phényl-sulfureux $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(SO^2)''\\Cl\end{matrix}\right\}$ bouillant à 252-254°. — L'identité de ce chlorure avec celui que l'on obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur le phényl-sulfite de sodium a été établie par sa transformation en acide phényl-sulfureux et par l'analyse de son sel de potassium. Ce sel a pour composition $C^6H^5K(SO^2)O$; cristallisé dans l'alcool, il forme de petites tables rhomboïdales d'un éclat soyeux; cristallisé dans l'eau, il se présente en grandes aiguilles dendritiques. Il perd 6,2 p. % d'eau à 140°, et est alors anhydre.

Finalement, il reste dans cornue un résidu poisseux, brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans la benzine.

On peut donc, en faisant abstraction de ce dernier produit, représenter l'action du perchlorure de phosphore sur la sulfobenzide par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^6H^5)\\(SO^2)''\\(C^6H^5)\end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfobenzide.}} + PhCl^5 = PhCl^3 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chlorobenzol.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(SO^2)''\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure phényl-sulfureux.}}$$

Si l'on emploie le double de perchlorure de phosphore, la réaction a lieu de la même manière, et la moitié du perchlorure est sans action.

La sulfobenzide fond, d'après M. Gerike, à 115°; d'après l'auteur, qui est d'accord avec les données de M. Freund, elle fond à 128-129°. La sulfobenzide de M. Freund avait été obtenue par la distillation de l'acide phényl-sulfureux.

L'auteur n'a pas pu obtenir de dérivés bromés de la sulfobenzide.

Le sulfhydrate de potassium agit énergiquement sur le chlorure phényl-sulfureux; l'auteur poursuit l'étude des produits qui dérivent de cette action.

Études sur quelques propriétés de l'acide formique, par M. F. V. JODIN (1).

On pourrait placer entre l'animal et le végétal la levûre de bière et beaucoup d'autres êtres cellulaires appartenant à la famille des funginées. Comme le végétal, ils peuvent tirer leur azote de l'ammoniaque et de l'acide azotique; mais ils ne peuvent, comme l'animal, fixer le carbone que s'il leur est offert à l'état de composé ternaire.

Parmi tous les composés ternaires d'origine végétale ou animale, l'acide formique est le seul qui ne puisse pas, par son association à l'ammoniaque, l'acide phosphorique, la potasse, former des milieux *mycogéniques*, c'est-à-dire dans lesquels peuvent se développer des productions organisées aux dépens du composé ternaire.

L'auteur a constaté, en effet, que l'acide formique libre ou neutralisé par une base alcaline ou terreuse, associé aux éléments minéraux : acide phosphorique, potasse ou ammoniaque, ne pouvait produire, même au bout de six mois, un liquide mycogénique. Mais si l'on ajoute à l'acide formique, combiné à la chaux ou à un alcali, du sucre en proportion à peu près égale, le mélange devient très-mycogénique, et en prolongeant l'expérience on trouve toujours qu'une partie plus ou moins grande de l'acide formique a disparu pendant la végétation. Il est nécessaire que l'acide soit combiné; il suffit d'un millième d'acide formique libre pour préserver des solutions de sucre de toute altération. Cette propriété ne dépend pas d'une action purement chimique, car si l'on remplace l'acide formique par un acide minéral énergique, l'acide chlorhydrique, par exemple, à la dose plus forte de 5 à 6 millièmes, ces préparations produisent des mycodermes au bout d'un certain temps.

L'acide formique préserve même mieux les solutions sucrées de l'altération que l'acide phénique.

Le contraire a lieu pour la chair musculaire fraîche. On a placé une même quantité de chair dans trois vases contenant : le premier de l'eau *phéniquée* au millième, le second de l'eau acidulée au millième par l'acide formique, et le troisième de l'eau distillée. La chair du premier a montré une conservation relative beaucoup plus grande que les deux autres; la chair dans l'eau acidulée par l'acide formique s'est putréfiée beaucoup plus lentement que dans l'eau distillée, et il s'est présenté un phénomène particulier: le liquide

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 1179 (1865).

s'est recouvert d'une épaisse couche mycodermique. Au bout de quelque temps, les trois liquides présentaient une réaction alcaline; cela peut expliquer pourquoi l'action conservatrice de l'acide formique a beaucoup moins duré que celle du phénol, puisque, d'après les observations précédentes, l'acide formique n'exerce cette action qu'à la condition d'être libre, tandis que le phénol paraît l'exercer d'une manière aussi efficace dans un milieu légèrement alcalin.

Action des acides chlorique et iodique sur quelques combinaisons organiques, par M. PELTZER (1).

Lorsqu'on mélange de la benzine avec du chlorate de potasse et de l'acide azotique, il se produit par l'agitation une réaction énergique; il y a dégagement de gaz et élévation de température; en même temps il se forme une huile brunâtre décomposable par la distillation; le produit distillé est jaune et doué de l'odeur de l'essence d'amandes amères. Ce produit a pour composition :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5Cl \\ C^6H^5AzO^2 \end{matrix}\right\} (2);$$

les alcalis, les carbonates alcalins, la baryte le décomposent facilement.

Lorsque la benzine est chauffée pendant longtemps avec 2 parties d'acide iodique hydraté ou avec 2 $\frac{1}{2}$ parties d'iodate de potasse additionné d'acide sulfurique, il se produit de l'iodure de phényle C^6H^5I. C'est un liquide oléagineux légèrement jaunâtre mais se colorant rapidement; l'alcool et l'éther le dissolvent facilement, et il est un peu soluble dans l'eau. Par la distillation il se décompose en partie et laisse un résidu charbonneux. L'iodure de phényle bout à 185°, d'après M. Schützenberger, qui l'a obtenu par l'action du chlorure d'iode sur le benzoate de soude. Chauffé au bain-marie avec de la potasse, il n'est pas attaqué; l'amalgame de sodium agit sur lui en régénérant la benzine; l'acide acétique, qui le dissout, et l'acétate de soude ne l'attaquent que très-difficilement; avec le cyanure d'argent, il produit peu à peu du cyanure de phényle.

L'action de l'acide iodique sur la benzine donne naissance, outre l'iodure de phényle, à une petite quantité d'un composé cristallisable

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 394. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 722.

(2) C = 12; O = 8; Az = 14; Cl = 35,5; H = 1.

en aiguilles microscopiques réunies en faisceaux ; ce corps est peut-être $C^6H^4I^2$.

La naphtaline est attaquée assez facilement par l'acide iodique et fournit de l'iodure de naphtyle, $C^{10}H^7I$, qui est un liquide brun devenant peu à peu sirupeux lorsqu'il n'est pas pur ; sa purification complète est difficile. Traité par la potasse en solution alcoolique, puis par l'acide chlorhydrique, ce composé fournit des lamelles cristallines qui sont peut-être l'alcool naphtalique de M. Griess.

Traité par l'iodate de potasse et l'acide sulfurique, l'acide benzoïque fournit un corps qui a toutes les propriétés de l'acide iodobenzoïque décrit par MM. Cunze et Hübner.

Sur l'acide méthoxysalylique, par M. C. GRAEBE (1).

D'après M. Cahours, le méthylsalicylate de méthyle, traité par la potasse, donne de l'acide salicylique : l'auteur est arrivé à des résultats différents ; d'après ses expériences, ce n'est pas de l'acide salicylique qui prend naissance dans cette réaction, mais de l'acide méthoxysalylique $C^8H^8O^3$. Cet acide cristallise en larges tables peu solubles dans l'eau froide, mais facilement solubles dans l'eau bouillante et dans l'éther. Sa solution est très-acide ; elle ne donne pas avec le chlorure ferrique la réaction caractéristique de l'acide salicylique. L'acide fond à 99°, et l'acide salicylique seulement à 159°. Par la distillation, il se décompose en partie en anisol et en acide carbonique.

Le méthylsalicylate d'éthyle de M. Cahours, traité par la potasse, donne de même un *acide éthoxysalylique*.

L'auteur reviendra avec plus de détails sur l'étude de ces dérivés.

Sur l'acide bromangélique, par M. JAFFÉ (2).

Les faits mentionnés dans ce mémoire ont déjà été indiqués dans ce recueil (3); nous nous bornerons donc à la reproduction des quelques faits nouveaux signalés par l'auteur, et qui se rapportent à la décomposition de l'acide bromangélique par la potasse. Les bromangélates se décomposent avec facilité ; le sel de potasse, chauffé avec un peu d'eau, produit un dégagement d'acide carbonique et un liquide oléagineux d'une odeur caractéristique, irritant vivement les yeux.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 124. Octobre 1865.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 291.

(3) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 190. Mars 1865.

Ce composé, après purification, est incolore, limpide, bouillant vers 97°, en se décomposant partiellement. Sa composition répond à la formule du butylène bromé $\text{C}^4\text{H}^7\text{Br}$; il prend naissance d'après l'équation

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^5\text{H}^7\text{Br}^2\text{O} \\ \text{K}\end{matrix}\right\}\text{O} = \text{CO}^2 + \text{KBr} + \text{C}^4\text{H}^7\text{Br}.$$

Lorsqu'on traite l'acide bromangélique ou cet hydrocarbure bromé par un excès de potasse, on obtient un gaz absorbable par le brome, d'une odeur analogue à celle de l'allylène, et qui n'est autre, très-probablement, que du crotonylène (1). L'hydrocarbure bromé

$$\text{C}^4\text{H}^7\text{Br},$$

traité par l'acétate d'argent, donne un liquide oléagineux qui est probablement l'acétate de crotyle. Traité par le brome, le même composé donne une huile dense et visqueuse, se décomposant par l'ébullition et ayant pour composition $\text{C}^4\text{H}^7\text{Br}^3$. Le composé $\text{C}^4\text{H}^7\text{Br}$ se comporte donc tantôt comme du butylène bromé, tantôt comme du bromure de crotyle, homologue du bromure d'allyle.

Sur l'acide bromérucique, par M. R. OTTO (2).

M. Burg a, dans ces derniers temps, fait voir que l'acide oléique donne avec le brome un composé de substitution $\text{C}^{36}\text{H}^{65}\text{Br}^3\text{O}^4$, tandis que ses isomères, les acides élaïdique et angélique, s'unissent par addition à 2 atomes de brome.

L'auteur a pensé que l'action du brome sur l'acide érucique pourrait servir à définir la nature de cet acide.

L'acide érucique (fusible à 33°) s'unit à 2 atomes de brome, sans produire d'acide bromhydrique, et donne de l'acide *bromérucique*

$$\text{C}^{22}\text{H}^{42}\text{O}^2\text{Br}^2,$$

cristallisable, soluble dans l'éther et dans l'alcool, insoluble dans l'eau, fusible à 42-43°. Il cristallise de sa solution alcoolique en petits cristaux mamelonnés.

L'acide bromérucique est monobasique; ses sels présentent peu de stabilité.

Le *sel de baryte* $\text{C}^{22}\text{H}^{41}\text{BaO}^2\text{Br}^2$ s'obtient à l'état d'un précipité blanc, en ajoutant un sel de baryte au bromérucate d'ammoniaque.

(1) Le crotonylène a été obtenu par M. E. Caventou par l'action de la potasse alcoolique sur le butylène bromé (*Bulletin de la Société chimique*, t. v, p. 169).

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 275.

Le sel de plomb $C^{42}H^{41}PbO^{2}Br^{2}$ se forme de même et présente l'aspect d'une masse plastique que l'on peut faire cristalliser dans l'alcool absolu bouillant. Ces deux sels sont anhydres; ils rancissent à l'air; chauffés à 100° ils augmentent de poids, probablement en absorbant de l'oxygène. L'acide libre se conserve au contraire sans altération.

L'acide bromérucique, soumis à l'action de l'amalgame de sodium, régénère l'acide érucique, fusible à 33-34°.

L'acide érucique se rapproche donc des acides élaïdique et angélique par l'action du brome. Il s'en éloigne cependant par la manière dont il se comporte avec la potasse; cette action ne donne pas, en effet, naissance aux acides arachique et acétique.

Sur l'acide mélilotique, par M. ZWENGER (1).

Dans une précédente note, l'auteur avait envisagé l'acide mélilotique comme de l'acide hydrocoumarique; cette manière de voir se trouve vérifiée par la formation artificielle de l'acide mélilotique, que l'on peut réaliser par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse de coumarine. Cette transformation se fait avec une grande facilité.

Sur la décoloration de l'iodure d'amidon par la chaleur, par M. J. PERSONNE (2).

L'auteur, à propos du travail de M. Payen sur ce sujet, résume la théorie qu'il a donnée antérieurement de ce phénomène.

L'iodure d'amidon se décolore parce qu'à la température à laquelle ce fait a lieu l'amidon est devenu réellement soluble dans l'eau, pour s'en précipiter par le refroidissement et reproduire alors une nouvelle coloration, si l'on n'a pas fait bouillir suffisamment la liqueur pour en chasser l'iode.

En effet :

1° Si l'on prend une solution d'amidon filtrée après refroidissement, qu'on la colore par l'iode, la couleur bleue disparaît à l'ébullition, mais la liqueur possède la couleur propre de l'iode;

2° Si, au contraire, on fait l'iodure bleu avec l'amidon resté sur le filtre, cet iodure ne se décolore pas à l'ébullition; il faut, pour produire le phénomène, faire bouillir un temps suffisant pour chasser tout l'iode.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 256. Novembre 1865.

(2) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 903 (1865).

3° Si dans la première expérience on ajoute à la liqueur décolorée l'amidon resté sur le filtre, on obtient la couleur bleue même à l'ébullition, ce qui prouve qu'il y avait de l'iode libre dans la liqueur.

Ainsi l'iodure d'amidon est une laque formée par l'iode et l'amidon en suspension dans la liqueur nommée improprement solution d'amidon. A 100° l'amidon filtré devient réellement soluble, et alors la laque ne peut subsister, puisque le corps qui se teignait est dissous.

Sur l'helléboréïne et l'helléborine, par MM. A. HUSEMANN et W. MARMÉ (1).

L'*helléboréïne* se rencontre en plus grande quantité dans l'hellébore noir que dans l'hellébore vert. Pour l'extraire, on fait bouillir avec de l'eau les racines coupées en morceaux, et on traite la dissolution par l'acétate de plomb, en évitant d'en mettre un excès; il se fait un précipité qu'on sépare par filtration ; le liquide ainsi purifié est débarrassé du plomb qu'il renferme par du sulfate ou du phosphate de soude; on concentre par évaporation et on ajoute de l'acide tannique, tant qu'il se forme un précipité. Ce dépôt est exprimé et lavé avec un peu d'eau, puis exprimé encore, délayé dans l'alcool et additionné d'un excès d'oxyde de plomb. On fait évaporer à siccité, on reprend par l'alcool bouillant et on précipite l'helléboréïne par l'éther. On la purifie en la faisant dissoudre plusieurs fois dans l'alcool et précipitant par l'éther.

Une dissolution alcoolique concentrée dépose, après quelque temps, des mamelons composés d'aiguilles microscopiques transparentes, blanchissant rapidement à l'air et fournissant une poudre très-hygroscopique, d'un jaune blanchâtre. L'helléboréïne a un goût sucré, est soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool. Sa formule est :

$$C^{26}H^{44}O^{15}.$$

L'helléboréïne n'est pas altérée à 160° centigrades, mais elle se colore en jaune paille et s'agglomère; entre 220 et 230° centigrades elle se ramollit, brunit et donne un liquide épais à 280° centigr.; à une température plus élevée elle se charbonne en dégageant des vapeurs empyreumatiques. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur brun rouge passant peu à peu au violet. Les alcalis et les terres alcalines n'ont pas d'action. L'helléboréïne est un poison nar-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 55. [Nouv. sér., t. LIX.] Juillet 1866.

cotique ; ingérée à la dose de 300 milligrammes dans l'estomac d'un chat elle détermine la mort ; par l'application sous-cutanée, elle agit à plus faible dose.

Lorsqu'on fait bouillir l'helléboréïne avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique dilué, il se forme un beau précipité d'un bleu violet foncé, qui, lavé et desséché, constitue une poudre amorphe d'un gris vert.

Les auteurs appellent cette combinaison *helléborétine*. Il se produit en même temps du sucre de raisin. L'helléborétine n'a ni odeur ni goût, est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau et dans l'éther, fond, au-dessous de 200° centigr., en un liquide d'un rouge brun foncé, et se charbonne à une température plus élevée. Elle se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré en fournissant un liquide d'un rouge brun. Elle est sans action sur l'organisme animal. Sa composition est exprimée par la formule $C^{14}H^{20}O^{3}$, et l'équation suivante explique son mode de formation :

$$C^{26}H^{44}O^{15} = C^{14}H^{20}O^{3} + 2C^{6}H^{12}O^{6}.$$

On rencontre une autre glucoside, l'*helléborine*, mais en moindre proportion dans l'hellébore ; l'espèce verte en renferme plus que la noire, qui n'en contient que des traces, et les racines d'exemplaires âgés sont plus riches en helléborine que celles d'échantillons plus jeunes ; suivant les auteurs, elles en renferment quatre à cinq fois plus que celles-ci.

Pour préparer l'helléborine on épuise à plusieurs reprises les racines coupées en morceaux par de l'alcool bouillant ; on a ainsi un liquide qui, évaporé à siccité, fournit un résidu renfermant l'helléborine, l'helléboréïne et une huile grasse verte. L'helléborine insoluble dans l'eau se dissout dans l'eau bouillante en présence de l'helléboréine et cristallise pendant l'évaporation et le refroidissement ; en mettant à profit cette propriété et en traitant le résidu par l'eau bouillante, on obtient de l'helléborine, qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool bouillant.

Elle se présente sous la forme d'aiguilles blanches brillantes, groupées en cercle ; en dissolution alcoolique, elle a une saveur brûlante ; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et les huiles grasses, mais soluble dans l'alcool bouillant et le chloroforme. Une température de 250° centigr. ne l'altère pas ; elle fond et se charbonne à une température plus élevée. Elle présente une réaction caractéristique avec l'acide sulfurique concentré ; elle se colore en beau

rouge et s'y dissout lentement avec la même couleur; dans cette réaction elle est en partie décomposée en sucre et en une résine que les auteurs nomment *helléborésine*. Une dissolution concentrée de chlorure de zinc opère une décomposition complète de l'helléborine en sucre et helléborésine.

L'helléborine a pour formule $C^{36}H^{42}O^{6}$; elle possède des propriétés narcotiques à un degré plus élevé que l'helléboréine.

Pour purifier l'helléborésine, on la pulvérise, on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, on la fait dissoudre dans l'alcool bouillant et on la précipite par l'eau. Elle constitue un dépôt blanc floconneux, qui après la dessiccation se présente sous la forme d'une poudre insipide d'un gris blanc. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et soluble dans l'alcool bouillant. Chauffée vers 140 ou 150° centigr., elle se colore en brun et se ramollit; à une température plus élevée, elle se charbonne. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{30}H^{38}O^{4}.$$

La décomposition de l'helléborine s'explique par l'équation suivante :

$$C^{36}H^{42}O^{6} + 4H^{2}O = C^{30}H^{38}O^{4} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Sur la laserpitine, par M. FELDMANN (1).

La racine de *laserpitium latifolium* (*L.*) renferme un principe amer qui a beaucoup d'analogie avec ceux que l'on retire de l'athamante, du pencedanum, de l'imperatoria, etc., genre de plantes auxquelles appartient le *laserpitium latif*. L'auteur nomme ce principe amer *laserpitine*.

Pour extraire ce principe, on fait macérer pendant quelques jours, à 60° environ, les racines coupées menues avec le double de leur poids d'alcool à 80 centièmes. Après avoir répété cette macération trois fois, on évapore l'alcool au bain-marie; quand le résidu présente deux couches, on le met dans une capsule; après quelques jours, la couche supérieure, qui est brune et glutineuse, se prend en une bouillie cristalline. On exprime celle-ci dans du papier, puis on lave les cristaux à l'alcool faible et froid, pour les débarrasser d'une partie des résines qui les accompagnent; pour enlever les dernières traces de résine, on redissout dans l'alcool et on ajoute une solution alcoolique d'acétate de plomb, qui précipite la résine en flocons bruns; on filtre, on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 236. Août 1856.

débarrasse la liqueur de l'excès de plomb, et par l'évaporation de la liqueur claire on obtient enfin la laserpitine à l'état cristallisé et ppt.

La composition de la laserpitine est exprimée par la formule

$$C^{24}H^{36}O^{7}.$$

Elle cristallise facilement en prismes rhomboïdaux incolores. Elle est inodore et insipide; elle n'est amère que lorsqu'elle est souillée par de la résine. Insoluble dans l'eau froide ou bouillante, elle se dissout dans la benzine, dans l'essence de térébenthine, et surtout dans le chloroforme. Elle exige pour se dissoudre 3,6 parties d'éther, 9 parties d'alcool absolu, 21,7 parties d'alcool à 85 centièmes et 12,3 parties de sulfure de carbone; la présence de la résine augmente sa solubilité. Sa solution alcoolique est neutre et possède une saveur très-amère.

La laserpitine fond à 114° et se concrète en une masse résineuse qui reprend peu à peu l'aspect cristallin. Chauffée dans un tube, elle se sublime en gouttelettes oléagineuses. Sa solution alcoolique est précipitée par l'eau.

La laserpitine est insoluble dans les acides étendus et dans les alcalis; les acides sulfurique et azotique la dissolvent, mais cette solution est de nouveau précipitée par l'eau. Sa solution alcoolique n'est pas précipitée par les solutions alcooliques de sublimé, d'acétate de plomb, d'azotate d'argent, d'iodure de potassium.

Chauffée, dans des tubes fermés, à 150° avec HCl concentré ou à 260° avec de l'acide sulfurique étendu, elle donne une masse brune et poisseuse. La potasse concentrée fait éprouver un dédoublement remarquable à la laserpitine. Pour opérer ce dédoublement, on ajoute une solution très-concentrée de potasse à une solution alcoolique de laserpitine jusqu'à ce que le précipité d'abord formé se redissolve; on chauffe au bain-marie pour chasser l'alcool; on neutralise par l'acide sulfurique étendu, on filtre pour séparer une résine brune et on distille; la vapeur d'eau entraîne un acide cristallisé qui est de l'*acide angélique*.

La résine qui se forme dans ce dédoublement est soluble dans l'alcool; la solution brune peut être décolorée par le noir animal et fournit une masse résineuse qui prend peu à peu une structure cristalline. Ce corps est soluble dans les alcalis et précipitable par les acides; il a une odeur et une saveur poivrées. Sa composition correspond à la formule

$$C^{14}H^{22}O^{4};$$

l'auteur le nomme *laserol* et exprime le dédoublement de la laserpitine par l'équation :

$$\underset{\text{Laserpitine.}}{C^{24}H^{36}O^{7}} + H^{2}O = \underset{\text{Laserol.}}{C^{14}H^{22}O^{4}} + \underset{\text{Ac. angélique.}}{2C^{5}H^{8}O^{2}}.$$

Ce dédoublement est analogue à celui de l'athamantine :

$$\underset{\text{Athamantine.}}{C^{24}H^{30}O^{7}} + H^{2}O = \underset{\text{Oréoséline.}}{C^{14}H^{12}O^{4}} + \underset{\text{Ac. valérianique.}}{2C^{5}H^{10}O^{2}}.$$

La racine de *laserpitium latif* donne, à la distillation avec de l'eau, une petite quantité d'une huile essentielle d'une odeur et d'une saveur rappelant celles de l'essence de pelargonium. Cette essence ne donne pas d'acide angélique par l'oxydation.

Sur la quinine et la quinidine, par M. O. HESSE (1).

Quinine. — Lorsque la quinine est précipitée de sa solution chlorhydrique par l'ammoniaque, elle est amorphe et ne contient pas d'eau combinée; mais peu à peu, surtout en présence de l'ammoniaque, elle absorbe de l'eau et prend un aspect cristallin. Lorsque cette transformation se fait en présence d'un excès notable d'ammoniaque, on peut reconnaître à la loupe, sur des cristaux isolés, que ceux-ci sont formés de prismes carrés terminés par des pyramides. La quinine cristallisée renferme $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4} + 6HO$; exposée au-dessus de l'acide sulfurique, elle perd toute son eau de cristallisation. Elle fond à 57°, tandis que la quinine anhydre fond à 176°,8. La quinine anhydre se dissout dans son propre poids d'éther à 10°, et non dans 60 parties comme c'est indiqué partout.

Le *chlorhydrate de quinine* $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},HCl + 4HO$ forme des prismes asbestoïdes, inaltérables à l'air. Il se dissout à 10° dans 39,4 parties d'eau (2).

Biiodhydrate de quinine $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},2HI + 10HO$. — Il forme des lamelles ou de beaux prismes qui perdent en partie leur eau déjà à 30 ou 40°, et en totalité à 120°; il reprennent alors à l'air humide 4HO.

Benzoate de quinine $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},C^{14}H^{6}O^{4}$. — Ce sel forme de petits prismes blancs, anhydres, solubles dans 373 parties d'eau à 10°.

Eugénate de quinine $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},C^{20}H^{12}O^{4}$. — S'obtient en dissolvant de la quinine et de l'essence de girofle dans l'alcool bouillant; par le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxxv, p. 325. Septembre 1865.

(2) Toutes ces solubilités se rapportent au sel supposé anhydre.

refroidissement, il se dépose en longs prismes soyeux. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante; la portion non dissoute fond en une huile qui se concrète en une masse cristalline par le refroidissement. Il se dissout à 10° dans 12 parties d'éther. Ni l'ammoniaque, ni la potasse ne décomposent ce sel, qui s'y dissout à chaud pour cristalliser de nouveau à froid. Les acides en séparent de l'acide eugénique. Il fond à 110° en perdant de l'acide.

Oxalates de quinine a). Sel neutre : $2(C^{40}H^{24}Az^2O^4),C^4H^2O^8 + 12HO$. — Longs prismes ressemblant au sulfate de quinine, efflorescents, solubles à 10° dans 1030 parties d'eau.

b) Sel acide : $C^{40}H^{24}Az^2O^4,C^4H^2O^8 + 2HO$. — Petits prismes blancs solubles dans l'eau froide avec une réaction acide.

Succinate de quinine $2(C^{40}H^{24}Az^2O^4),C^8H^6O^8 + 16HO$. — Longs prismes blancs, solubles dans 910 parties d'eau à 10°, très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Citrates de quinine (*a*). Bibasique $2(C^{40}H^{24}Az^2O^4),C^{12}H^8O^{14} + 14HO$. — Cristallisé dans l'eau bouillante, il forme de petits prismes blancs, solubles dans 930 parties d'eau à 12°.

b) Sel monobasique $C^{40}H^{24}Az^2O^4,C^{12}H^8O^{14}$. — Petits prismes blancs, très-acides, peu solubles dans l'eau froide ou bouillante.

Phosphate de quinine $2(C^{40}H^{24}Az^2O^4)PhH^3O^8 + 16HO$. S'obtient par double décomposition avec le phosphate de soude et le chlorhydrate de quinine; cristallisé dans l'eau bouillante, il forme des faisceaux d'aiguilles solubles à 10° dans 784 parties d'eau.

Arséniate de quinine $2(C^{40}H^{24}Az^2O^4),AsH^3O^8 + 16HO$. — Cristallise en longs prismes incolores, solubles dans l'eau bouillante. S'obtient comme le phosphate.

Quinidine. — L'auteur prépare cet alcaloïde à l'état de pureté en précipitant par le sel de Seignette les liqueurs servant à la préparation de la quinine; il redissout le précipité dans HCl, puis le précipite de nouveau par un excès d'ammoniaque; en traitant par l'éther le mélange des alcaloïdes ainsi obtenu, on dissout toute la quinine et une portion de la quinidine; enfin, il dissout dans l'acide chlorhydrique la portion non dissoute et fait cristalliser le chlorhydrate de quinidine à plusieurs reprises. La quinidine (cinchonidine de M. Pasteur) (1) a pour composition $C^{40}H^{24}Az^2O^2$. Elle cristallise dans l'alcool en grands prismes

(1) Le nom de cinchonidine employé par M. Pasteur est évidemment préférable, puisqu'il rappelle la similitude de composition de cet alcaloïde avec la cinchonine; l'auteur donne à la quinidine de M. Pasteur le nom de *conchinine*.
E. W.

anhydres, solubles à 10° dans 76 parties d'éther, dans 19°,7 parties d'alcool à 80 centièmes et dans 1680 parties d'eau ; à 20° elle n'exige que 15,3 parties d'alcool. Elle fond à 206°,5 et se concrète vers 190° en une masse cristalline. Ses sels se préparent par l'addition d'un acide ou, lorsqu'ils sont peu solubles, par double décomposition.

Chlorhydrate de quinidine $C^{40}H^{24}Az^2O^2,HCl + 2HO$. — Gros cristaux formés de doubles pyramides du système monoclinique, solubles à 10° dans 325 parties d'éther et dans 38,5 parties d'eau; à 20° dans 20,1 parties d'eau. En concentrant la solution par l'ébullition, ce se se dépose en gouttelettes jaunes qui se concrètent en une masse cristalline par le refroidissement. La solution chaude, acidulée d'acide chlorhydrique et additionnée de chlorure de platine, donne un *chloroplatinate de quinidine* à l'état d'une poudre cristalline orange clair, quelquefois en petits prismes aplatis; ce sel, presque insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, a pour composition :

$$C^{40}H^{24}Az^2O^2,2HCl,2PtCl^2 + 2HO.$$

Le chlorure d'or donne également un sel double avec le chlorhydrate de quinidine; c'est une poudre d'un beau jaune, fusible à 100° en se décomposant; ce sel double renferme

$$C^{40}H^{24}Az^2O^2,2HCl,2Au^2Cl^3.$$

Biiodhydrate de quinidine $C^{40}H^{24}Az^2O^2,2HI + 2HO$. — Beaux prismes jaune citron.

Azotate de quinidine $C^{40}H^{24}Az^2O^2,AzHO^6 + 2HO$. — Grands prismes incolores, fusibles à 100° en perdant de l'eau. Par une évaporation rapide de sa solution aqueuse, le sel se dépose en gouttes oléagineuses qui se concrètent par le refroidissement en une masse cristalline. Soluble dans 70,5 parties d'eau à 10°.

Benzoate de quinidine $C^{40}H^{24}Az^2O^2,C^{14}H^6O^4$. — Prismes courts, incolores, solubles dans 340 parties d'eau à 10°.

Tartrate neutre de quinidine $2(C^{40}H^{24}Az^2O^2)C^8H^6O^{12} + 4HO$. — Précipité cristallin blanc tout à fait insoluble dans l'eau renfermant du sel de Seignette; il cristallise en prismes de sa solution aqueuse; peu soluble dans l'eau bouillante, il ne se dissout que dans 1265 parties d'eau à 10°. Ce peu de solubilité peut servir à séparer la quinidine de la cinchonine, le tartrate neutre de cinchonine se dissolvant dans 35,6 parties d'eau à 16°.

Le tartrate d'antimoine et de quinidine forme de beaux prismes inco-

lores, assez solubles dans l'eau bouillante et très-solubles dans l'alcool (1).

Sulfate neutre de quinidine $2(C^{40}H^{24}Az^2O^2)S^2H^2O^8 + 12HO$. — Prismes incolores, insolubles dans l'éther, solubles à 12° dans 97,5 parties d'eau. Il existe un sulfate anhydre cristallisé en beaux prismes ou en masses mamelonnées. Ce sel anhydre, qui ne se forme que dans des circonstances assez difficiles à déterminer, se comporte comme s'il renfermait un alcaloïde particulier.

Sulfate acide de quinidine $C^{40}H^{24}Az^2O^2,S^2H^2O^8 + 10HO$. — Longs prismes striés, efflorescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Tétrasulfate de quinidine $C^{40}H^{24}Az^2O^2,2S^2H^2O^8 + 4HO$. — Prismes courts, bien formés, très-peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'éther. La solution aqueuse est très-acide et fluorescente.

Hyposulfite de quinidine $2(C^{40}H^{24}Az^2O^2)S^4H^2O^6 + 4HO$. — Prismes déliés, solubles dans 221 parties d'eau à 10°.

Oxalates de quinidine. — L'oxalate neutre de quinidine

$$2(C^{40}H^{24}Az^2O^2)C^4H^2O^8 + 12HO$$

forme des aiguilles ressemblant à l'asbeste; il se dissout dans 250 parties d'eau à 10°. Le même sel existe à l'état anhydre, et forme alors de petits mamelons blancs composés de prismes groupés concentriquement.

Succinate de quinidine $2(C^{40}H^{24}Az^2O^2)C^8H^6O^8 + 4HO$. — Petits prismes solubles dans 582,5 parties d'eau à 10°.

Hypophosphite de quinidine. — Prismes déliés notablement plus solubles dans l'eau que l'hypophosphite de quinidine.

Acétate de quinidine $C^{40}H^{24}Az^2O^2,C^4H^4O^4 + 2HO$. — Petites aiguilles réunies en mamelons, solubles dans l'eau bouillante et dans l'eau froide. Ce sel perd une partie de son acide déjà à 100°.

Citrates de quinidine. — Le sel monobasique se présente en prismes incolores, décomposables par l'eau bouillante, en produisant le sel bibasique.

Ferrocyanure de quinidine. — Précipité jaune formé de cristaux groupés sphériquement. Dans les solutions étendues, il se produit assez

(1) A cette occasion, l'auteur rectifie quelques données qui se trouvent dans un mémoire antérieur (Voy. *Annalen der Chemie und Pharmacie* t. CXXII, p. 240, et en extrait, *Bulletin de la Société chimique*, 1re sér., t. V, p. 106 (1863). Le tartrate d'antimoine et de cinchonine renferme 2,47 p. % d'eau et non pas 24,7, et n'est pas efflorescent. Le diiodhydrate de cinchonine $C^{40}H^{24}Az^2O^2,2IH + 2HO$, qui se présente en lamelles jaune d'or, perd son eau à 100° et l'absorbe de nouveau à l'air humide. Le chloraurate de cinchonine $C^{40}H^{24}Az^2O^2,2HCl,Au^2Cl^8$ forme une poudre dense, jaune clair, fusible un peu au-dessus de 100°.

fréquemment en lamelles ressemblant beaucoup au composé cinchonique correspondant.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Recherches sur les propriétés chimiques de la chlorophylle,
par **M. E. FILHOL** (1).

Aucun des procédés proposés jusqu'à ce jour pour préparer la chlorophylle ne permet de l'obtenir à l'état de pureté parfaite. En effet, elle est décomposée par les plus faibles quantités d'un acide minéral, et l'on a toujours employé l'acide chlorhydrique pour la séparer.

La chlorophylle subit, sous l'influence des acides, deux réactions.

Si l'on verse dans une solution alcoolique de chlorophylle 4 ou 5 gouttes d'acide chlorhydrique, la liqueur se trouble et perd sa couleur verte. En la jetant sur un filtre, on isole une matière solide, peu abondante, brune, et la liqueur s'écoule colorée en jaune.

Si dans la liqueur jaune filtrée on verse une forte dose d'acide chlorhydrique, elle se colore en vert foncé.

Si, au lieu d'opérer comme il vient d'être dit, on verse tout d'un coup une forte dose d'acide, la première réaction passe inaperçue, car la liqueur reste verte.

Les acides organiques opèrent très-bien la première réaction, mais ne produisent pas la deuxième.

Si, après avoir dédoublé la chlorophylle, par un acide organique, en une substance brune et en une substance jaune, et avoir dépouillé chacune de ces substances de toute trace d'acide, on dissout l'une et l'autre dans l'éther, et si l'on réunit les deux solutions, on ne reproduit nullement la couleur verte. Donc les acides ne dédoublent pas la chlorophylle, mais ils la changent en de nouveaux produits.

Ces deux réactions donnent quatre matières distinctes :

1° Une substance brune. Cette matière est amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. L'acide chlorhydrique la colore en vert foncé. C'est la partie azotée de la chlorophylle.

2° Une substance jaune soluble dans l'alcool. C'est un corps analogue à la xanthine des fleurs, car elle se transforme, comme cette dernière,

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 371 (1865).

en une matière d'un beau bleu et en une substance jaune sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré. Elle ne contient pas d'azote, tandis que la xanthine des fleurs en renferme.

3° Une substance bleue provenant de l'action d'un excès d'acide chlorhydrique sur la matière isolée dans la première réaction

4° Une substance jaune, qu'on isole au moyen de l'éther du liquide vert produit par le mélange de la matière jaune, obtenue dans la première réaction, avec un excès d'acide chlorhydrique.

Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles, par M. E. FREMY (1).

L'auteur a montré antérieurement que lorsqu'on soumet la matière colorante verte des feuilles à la double action de l'acide chlorhydrique et de l'éther, on la dédouble en un corps jaune soluble dans l'éther (*phylloxanthine*), et en un autre corps qui se dissout dans l'acide chlorhydrique et le colore en bleu (*phyllocyanine*).

Tous les acides, même ceux qui sont faibles, opèrent le dédoublement de la chlorophylle, mais la séparation de ces produits présente des difficultés qui n'ont pas encore été surmontées. La chlorophylle ne se dédouble pas par l'action des tissus. La méthode des dissolvants donne de meilleurs résultats. En traitant la chlorophylle par de l'eau alcoolisée à divers degrés, on obtient dans quelques cas des dissolutions jaunes et des résidus d'un vert bleuâtre, mais on ne peut pas isoler les deux substances.

Les bases ont donné lieu à des résultats fort intéressants :

1° Certaines bases hydratées terreuses, la magnésie et surtout l'alumine, agitées avec une solution alcoolique de chlorophylle brute, forment de véritables laques avec la matière verte, et laissent dans l'alcool une matière jaune peu abondante et surtout un corps gras. La laque alumineuse de la substance verte est très-peu stable; traitée par l'alcool bouillant, la matière verte se dissout.

2° Les bases alcalines, mises en ébullition avec la chlorophylle, la dédoublent comme les acides, mais saponifient en même temps les corps gras.

3° Les bases alcalino-terreuses, telles que la baryte et la chaux, agissent d'une manière très-remarquable.

Lorsqu'on fait bouillir pendant un temps suffisant de la chlorophylle avec de l'hydrate de baryte, on opère son dédoublement.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. VII, 4e sér., p. 78.

La phylloxanthine, qui est un corps neutre insoluble dans l'eau, se précipite avec un sel de baryte insoluble qui contient le second corps que l'auteur appelle acide *phyllocyanique*.

La chlorophylle naturelle éprouve donc par l'action des bases énergiques une sorte de saponification dont la phylloxanthine, corps neutre jaune, serait la glycérine, et dont l'acide phyllocyanique serait l'acide gras, coloré en vert bleuâtre. Lorsque ce dédoublement est opéré, on reprend la masse par de l'alcool qui dissout la phylloxanthine et qui, par l'évaporation, la dépose cristallisée.

Le phyllocyanate de baryte est traité par l'acide sulfurique, qui donne l'acide phyllocyanique soluble dans l'alcool et l'éther.

La phylloxantine est neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle peut cristalliser tantôt en lames jaunes, tantôt en prismes rougeâtres. Son pouvoir tinctorial est comparable à celui de l'acide chromique.

Elle diffère de la couleur des fleurs jaunes, car celle-ci se colore en rouge par l'acide sulfurique, tandis que la phylloxantine prend dans les mêmes circonstances une magnifique teinte bleue.

L'acide phyllocyanique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, en donnant à ces liquides une couleur olive. Ses sels sont bruns ou verts; ses sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

Cet acide se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique en produisant des liqueurs qui, suivant leur concentration, sont vertes, rougeâtres, violacées ou bleues. Un excès d'eau en précipite l'acide phyllocyanique. Ce fait peut servir à expliquer les diverses teintes qu'offre la chlorophylle dans la végétation.

L'auteur ne pense pas que la chlorophylle soit un mélange d'une substance jaune et d'un corps bleu; pour lui, la chlorophylle est un principe immédiat vert, d'une excessive mobilité, qui, sous l'influence de plusieurs réactifs et probablement par l'action de la végétation, éprouve diverses modifications.

En terminant, l'auteur annonce qu'il attendra pour continuer ses recherches la publication des travaux que M. Jodin poursuit sur le même sujet.

Études sur l'asphyxie des feuilles, par M. V. JODIN (1).

Voici les conclusions de l'auteur :

1° Lorsqu'on maintient une feuille privée d'oxygène dans l'obscurité,

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 911 (1865).

soit en l'immergeant sous le mercure, soit en l'entourant d'une atmosphère d'hydrogène, cette feuille perd assez rapidement sa faculté de décomposer l'acide carbonique à la lumière. Elle meurt par asphyxie.

2° Le temps nécessaire pour amener cette asphyxie dépend sans doute de circonstances fort diverses. L'espèce de la feuille, son âge, la température, etc., doivent en faire varier la durée.

3° Pendant son asphyxie par immersion dans le mercure ou dans une atmosphère privée d'oxygène, la feuille émet une certaine quantité d'acide carbonique.

4° La feuille peut supporter une immersion mercurielle beaucoup plus longue lorsque cette immersion, au lieu d'être continuée, est régulièrement interrompue par des retours convenablement ménagés à l'exercice de la fonction décomposante.

5° Pour concilier cette apparente passivité du mercure, relativement à la fonction décomposante des feuilles, avec l'action délétère mise en évidence par M. Boussingault, l'auteur pense que les vapeurs mercurielles n'exercent une action délétère sur la feuille qu'à la faveur de la respiration nocturne de celle-ci, lorsqu'à l'abri de la lumière elle absorbe de l'oxygène; et qu'au contraire, pendant l'exercice diurne de sa faculté décomposante, alors qu'elle produit de l'oxygène, la feuille est tout à fait réfractaire à l'action mercurielle.

Mais l'auteur ajoute que cette explication ne doit être acceptée qu'avec beaucoup de réserve, parce qu'elle ne s'appuie que sur un petit nombre d'expériences.

CHIMIE AGRICOLE.

Sur les fonctions des sels de soude en agriculture, par M. Auguste VOELCKER (1).

Bien que la soude ne se rencontre pas dans les plantes avec une régularité suffisante pour qu'on puisse supposer que cette base fait partie intégrante de leur organisme comme la potasse et l'acide phosphorique, sans lesquels elles ne peuvent accomplir leur cycle de végétation, l'expérience apprend néanmoins qu'il y a souvent avantage

(1) *The Journal of the royal agricultural Society of England*, 2e sér., t. 1, p. 298 (1865).

à ajouter au sol une certaine quantité de sel. Lorsque la saison est sèche, l'emploi du sel sur un terrain sablonneux a donné une augmentation considérable de récolte pour une culture de racines.

Ces faits firent penser à l'auteur que le sel marin exerçait sans doute une action dissolvante sur les principes insolubles contenus dans la terre arable et pouvait être ainsi classé parmi les corps que nous appelons *agents assimilateurs*. Pour vérifier cette idée, M. Woelcker a entrepris une série d'essais ; il a mis en contact avec des sols dont la composition était déterminée exactement par l'analyse, des dissolutions de sel marin dont le titre était connu ; on laissait la terre en contact avec l'eau salée pendant quatre jours, puis on filtrait et on déterminait la composition de la dissolution filtrée. En général, la quantité de chlorure de sodium absorbé par la terre était très-faible ; toutefois le chlore ne se trouvait plus dans la dissolution entièrement combiné avec le sodium, mais il s'était toujours produit quelques doubles décompositions entre le sel marin et les sels contenus dans la terre arable : ainsi, la dissolution filtrée renfermait en général, outre le chlorure de sodium, de faibles quantités de chlorures de potassium, de magnésium et de calcium ; on devait conclure qu'il y avait un peu de soude fixée dans la terre arable, mais toujours en proportion beaucoup plus faible que la potasse, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

	100 parties de terres ont absorbé	
	soude.	potasse.
Sol calcaire	0,300	3,578
Sol argileux	1,057	3,970
Terre légère fertile	0,620	2,626
Terre de prairie	1,000	3,758
Sol sablonneux	0,996	2,372
Sol stérile	0,620	1,465

En examinant le liquide salé qui avait séjourné dans la terre arable on a pu y découvrir une certaine quantité d'ammoniaque à l'état de chlorure. L'auteur conclut de ce résultat que le principal rôle du sel est d'amener à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque les combinaisons ammoniacales qui sont fixées dans la terre arable ; il rappelle que l'emploi du sel est particulièrement utile lorsqu'il est appliqué sur la terre après une bonne fumure au fumier de ferme et au guano du Pérou, et que son emploi est surtout sensible sur le blé et sur les autres céréales. Des expériences de culture faites sur une large échelle ont montré que le sel seul a produit un grand accroissement de grain

sur des terres en bon état, c'est-à-dire riches en matières organiques, et dans ce cas le sel a évidemment eu pour effet de dégager l'ammoniaque et de la mettre à la disposition immédiate des plantes. L'avantage de mélanger le sel au guano du Pérou ne serait donc pas de fixer l'ammoniaque comme on l'a souvent prétendu à tort, car le bon guano ne renferme pas d'ammoniaque libre, mais d'amener cette ammoniaque à une forme telle qu'elle pût librement circuler dans le sol lorsqu'elle y a été introduite.

Quelques essais ont été encore tentés par l'auteur sur l'emploi du sulfate de soude; il n'a constaté aucune fixation d'acide sulfurique, mais il a trouvé que le sulfate de soude avait pour effet de favoriser la solubilité des sels ammoniacaux (1); enfin on a constaté, en laissant en contact une dissolution d'azotate de soude avec un échantillon de terre sablonneuse, que la dissolution présentait la même composition après ce contact, et que ni acide azotique, ni soude n'avaient été fixés.

Sur l'emploi de la chaleur pour conserver les vins, par M. L. PASTEUR (2).

L'auteur, après avoir cité les essais entrepris par Appert sur ce sujet, conclut ainsi :

En résumé, ce n'est pas M. de Vergnette-Lamotte, comme je l'avais dit, mais bien Appert lui-même qui a le premier remarqué, dans les temps modernes, de bons effets de la chaleur sur les vins pour leur conservation. Je dis dans les temps modernes, parce que les anciens connaissaient des faits de cette nature. Ainsi les vins de Crète étaient portés à la température de l'ébullition pour empêcher leur altération lorsqu'ils devaient passer la mer.

(1) On a constaté déjà que c'était là un des effets du plâtre. Voyez *Bulletin de la Société chimique*, 1863 et 1865.

(2) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 979 (1865). — Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. IV, p. 80 et 410 (1865).

CHIMIE MÉTALLURGIQUE.

Sur la production des températures élevées au moyen du gaz de l'éclairage et de l'air, par **M. Th. SCHLŒSING** (1).

L'appareil imaginé par M. Schlœsing réalise les deux conditions suivantes : 1° combustion sans excès d'air ni de gaz accomplie en totalité dans l'espace à chauffer; 2° vitesse des gaz comburants assez grande pour maintenir la température élevée malgré les pertes par les enveloppes ou tout autre genre de consommation de chaleur.

De l'air est injecté dans un tuyau en cuivre de 3 à 4 décimètres de long, par un bout de tube qui y pénètre de quelques centimètres. Deux trous opposés sont percés sur le tuyau, un peu en arrière de l'orifice du tube; à cet endroit le tuyau est entouré d'un manchon alimenté par le gaz : celui-ci, aspiré par le courant d'air, s'y précipite et se mêle à cet air. On ne peut mieux se figurer le jeu de cet appareil qu'en se représentant une lampe à gaz de Bunsen dans laquelle les accès de l'air et du gaz seraient renversés, l'orifice du gaz fort élargi débitant l'air et les trous d'air donnant du gaz. Le débit du gaz est réglé par un robinet et celui de l'air par une pression déterminée. Quand on enflamme dans l'air le mélange ainsi effectué, on produit une grande flamme bleue; si le dard pénètre dans une enveloppe réfractaire sans entraîner d'air extérieur, la flamme devient très-courte et la combustion s'accomplit en totalité dans un espace resserré, ce qui provient sans doute de l'état préalable du mélange des fluides élastiques dû à leur parcours simultané dans un même tuyau.

M. Schlœsing se sert d'un soufflet de M. Enfer, dont il régularise l'effet en envoyant le vent dans une sorte de gazomètre formé par une grande cloche en zinc fixée et noyée dans une enveloppe pleine d'eau; un manomètre à eau indique la pression. Le gaz est réglé par un robinet dont la clef, prolongée par une tige, peut exécuter de très-petits mouvements; le mélange approche de la perfection lorsque deux positions très-voisines de la clef donnent tour à tour des gaz oxydant et désoxydant, ce que l'on voit en présentant un gros fil de cuivre à la flamme à son issue du four.

Pour chauffer au rouge blanc un tube de porcelaine, on emboîte à l'extrémité du chalumeau une sorte d'entonnoir aplati qui transforme

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 1131 (1865).

le jet cylindrique en une nappe plane. On introduit le bord de l'entonnoir entre deux briques réfractaires reliées par des fils de fer : l'une d'elles a été limée de manière à former, après sa jonction avec l'autre, un vide qui est la continuation de l'entonnoir et dans lequel la nappe gazeuse va s'étalant toujours plus jusqu'à ce qu'elle s'échappe par une fente de 11 à 18 centimètres de long sur 2 à 3 millimètres de large. Il ne faut pas exposer le tube trop près de la fente, la porcelaine serait fondue tout le long de la ligne frappée directement par la nappe incandescente. De chaque côté et aux deux bouts de la fente, on établit quatre morceaux de brique emprisonnant la flamme dans un espace de 1 à 2 centimètres de large sur 5 à 6 de haut. On place le tube un peu au dessus, et on lui fait une enveloppe avec d'autres morceaux de briques taillés. On commence par donner un peu de vent, puis on ouvre lentement le robinet du gaz jusqu'à ce que l'on dépasse à peine la limite d'inflammabilité du mélange d'air et de gaz. Malgré l'excès d'air la combustion est incomplète et la température peu élevée. On augmente peu le vent et la proportion du gaz.

Pour chauffer un creuset, on le place sur un fromage reposant sur deux briques juxtaposées ; on lui fait une enveloppe verticale avec des morceaux de briques d'égale hauteur serrés par un fil de fer. Cette enveloppe repose sur quatre cales, de manière à laisser un espace libre de 3 à 4 millimètres; puis on la recouvre d'une brique percée d'un trou central qui reçoit le chalumeau. La flamme frappe le couvercle, s'étale sur lui, descend et s'échappe tout à l'entour par la fente ménagée entre les cales.

L'auteur a fondu en 20 minutes, dans un creuset de Paris, un morceau de fer de 400 grammes; la dépense a été de 400 à 500 litres de gaz.

Sur les applications des hautes températures produites par les gaz combustibles et l'air, par M. Th. SCHLŒSING (1).

Applications aux laboratoires.— La conversion du carbonate de chaux en chaux, l'attaque des silicates par cette base et, en général, toutes les calcinations au blanc dans les vases en platine s'exécutent très-rapidement avec ce chalumeau; l'auteur pense que les essais de fer pourront être exécutés au moyen de cet appareil.

Applications dans l'industrie. — Les industries qui, traitant des matières riches, n'ont pas à compter de trop près avec le combustible,

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 187 (1866).

trouveront peut-être de l'avantage dans l'emploi d'un chauffage rapide, obtenu sans préparation au moment voulu, arrêté à l'instant où il n'est plus nécessaire.

Bien que le gaz ait une composition variable, la température qu'il produit par sa combustion, avec le volume d'air *nécessaire et suffisant,* est à peu près constante. En effet, l'hydrogène brûlé par l'air produit une température de 2736°; le carbone donne 2715°; ainsi, que le gaz offre à l'air du carbone ou de l'hydrogène, la température ne variera guère.

L'auteur prend en nombre rond le chiffre de 2700°.

L'analyse des gaz des *gazogènes* a fourni à Ebelmen les nombre suivants :

	Gazogène à air seul alimenté de la petite braise.	Gazogène à air et à vapeur d'eau.
CO^2	0,5	5,6
HO	33,3	27,2
H	2,8	14,0
Az	63,4	53,2

Les températures produites par la combustion de ces deux gaz (dans des volumes d'air nécessaires et suffisants) sont de 1905° et 1996°. On est donc loin d'atteindre le chiffre admis ci-dessus pour le gaz de l'éclairage. On a bien la ressource de chauffer les gaz et l'air au moyen de la chaleur perdue du foyer; le calcul donne, pour des températures initiales de 300° et 500°, les nombres suivants :

		1er gazogène.	2e gazogène.
Température initiale	300°	2210	2290
	500°	2410	2490

Il ne faudrait donc rien moins qu'échauffer les gaz à 500° pour se rapprocher de la température de combustion du gaz de l'éclairage.

Avec les gaz des gazogènes on a fondu la fonte, on fondrait l'acier, mais on n'a pas fondu le fer. Avec le gaz de la houille on fond ce métal. L'auteur se demande en conséquence : *Ne pourrait-on pas fondre le fer industriellement en produisant en grand les températures qui réussissent en petit?*

La surface des culots de fer doux est nette et polie après la fusion.

La fusion du fer affiné serait un moyen de le débarrasser des impuretés interposées, oxyde ou laitier, et de lui donner de l'homogénéité. Dût-on procéder avec des creusets, l'opération pourrait présenter des avantages pour les fers destinés à des usages spéciaux. Mais fondre le métal pendant l'affinage ne serait-ce pas activer les réactions qui trans-

forment la fonte en fer; ne serait-ce pas obtenir du premier jet un fer homogène, plus pur, capable même d'être coulé?

Préparation de l'aluminium avec l'argile, par M. DULLO.

Jusqu'à présent, on a préparé le chlorure d'aluminium nécessaire à la production de ce métal, en se servant de la cryolithe ou de la bauxite, et en neutralisant par l'acide chlorhydrique, ou l'acide carbonique, l'aluminate de soude obtenu directement. Ce procédé peut être simplifié et on obtient le chlorure d'aluminium bien plus facilemement en se servant directement de l'argile. A cet effet, on mélange une argile bien exempte de fer et de sable avec une quantité d'eau suffisante pour en faire une bouillie épaisse, à laquelle on ajoute du sel marin et du charbon pulvérisé. Pour 100 parties d'argile sèche, on prend 120 parties de sel et 30 parties de charbon. — On dessèche la masse, on la concasse en petits fragments qu'on introduit dans une cornue à gaz chauffée au rouge et traversée par un courant de chlore. Il se dégage de l'oxyde de carbone en même temps qu'il se forme du chlorure d'aluminium et un peu de chlorure de silicium. Il n'est pas nécessaire que le chlore soit tout à fait sec; on peut l'employer tel qu'il s'échappe de l'appareil à dégagement.

Le chlore est absorbé très-rapidement, parce qu'entre l'aluminium et le silicium il y a des actions réciproques sous l'influence desquelles les actions chimiques sont plus promptes et plus énergiques. L'aluminium ayant pour le chlore une affinité plus grande que le silicium, il se forme d'abord du chlorure d'aluminium; et ce n'est que lorsque toute l'alumine est transformée, que le chlorure de silicium prend naissance. Quand ce point est atteint, on arrête l'opération, on extrait de la cornue le mélange incandescent pour le traiter par l'eau, on évapore la solution à siccité pour en séparer une petite quantité de silice qui s'est dissoute, on reprend par l'eau, on évapore de nouveau, et on réduit par le zinc le chlorure double d'aluminium et de sodium qui s'est formé.

On pourrait probablement supprimer ces dissolutions et évaporations successives, surtout si l'on ne faisait passer sur l'argile incandescente qu'une quantité de chlore insuffisante pour transformer toute l'alumine en chlorure d'aluminium. Dans ce cas, il ne se formerait pas de chlorure de silicium et il n'existerait pas de silice soluble pouvant entraver la réduction.

La réduction par le zinc ne présente aucune difficulté; cependant

elle est moins facile qu'avec le sodium. Il faut employer un excès de zinc dont on se débarrasse ensuite par la distillation.

L'aluminium préparé de cette manière possède tous les caractères et toutes les propriétés de celui qu'on obtient avec la bauxite et le sodium.

Sur les soufflures de l'acier, par M. H. CARON (1).

Quand on réfléchit à la nature de l'atmosphère ou des corps qui se trouvent en contact avec l'acier pendant sa fusion, on est conduit à ce résultat que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'azote, ou un mélange de ces gaz, sont les seules causes possibles des soufflures de ce corps.

L'auteur s'est proposé d'étudier l'origine de ces gaz, et de chercher le moyen d'en éviter la production.

L'auteur fait d'abord remarquer que ces soufflures ne se présentent jamais avec le fer.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène ou d'oxyde de carbone dans un tube de porcelaine renfermant une nacelle en porcelaine contenant de l'acier, il ne se produit pas de soufflures à la partie supérieure, mais la surface du lingot qui touche la porcelaine est criblée de cavités semblables à celles qu'on remarque dans l'acier fondu au creuset. Si l'on remplace la nacelle en porcelaine par une nacelle en magnésie ou en chaux, les lingots sont complétement exempts de cavités, d'efflorescences et de soufflures.

Ces expériences démontrent que ce n'est pas l'hydrogène et l'oxyde de carbone, absorbés par le fer ou l'acier en fusion, qui produisent les soufflures, mais qu'elles sont dues à ce qu'il se produit de l'oxyde de fer dans l'atmosphère oxydante du foyer, et à ce que le charbon de l'acier décompose le silicate de fer qui se forme au contact de la silice des creusets.

Deux morceaux d'acier provenant de la même barre ont été placés l'un dans un creuset de terre réfractaire, l'autre dans un creuset taillé dans un morceau de chaux vive. Ces deux creusets, munis de leurs couvercles, ont été enfermés dans un creuset en terre, en ayant soin de les isoler de cette enveloppe au moyen d'une substance infusible. Après quatre heures de chauffe dans le même fourneau, ils ont été abandonnés au refroidissement, puis cassés. Le creuset en terre contenait un culot criblé de bulles à parois cristallisées; le creuset en chaux a donné un culot exempt de soufflures.

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 296 (1865).

La magnésie se comporte exactement comme la chaux. Les creusets en magnésie ont sur les creusets en chaux l'avantage de pouvoir être conservés plusieurs années sans s'altérer à l'air et à l'humidité. En les chauffant graduellement, ils résistent très-bien au feu sans se contracter ni se déformer d'une manière nuisible. La magnésie possède au même degré que la chaux la propriété de ne pas former de composés fusibles avec l'oxyde de fer.

Les creusets de magnésie s'obtiennent très-facilement par la compression. Malheureusement la magnésie est encore trop chère (250 fr. la tonne) pour qu'on puisse l'employer dans l'industrie; mais il serait à désirer qu'on cherchât à substituer les matières réfractaires calcaires aux matières réfractaires siliceuses.

Si l'on fond successivement dans des creusets de terre réfractaire, imparfaitement lutés, du fer, de l'acier doux, de l'acier vif, de la fonte noire, de la fonte blanche, on remarque les résultats suivants :

Le culot de fer n'a aucune soufflure.

Le culot d'acier doux est rempli de cavités.

Le culot d'acier vif en a moins.

La fonte noire n'a pas de soufflures; néanmoins les gouttelettes projetées sur le couvercle et retombées à la surface du culot indiquent qu'il y a eu rochage, mais avant la solidification du métal.

Enfin la fonte blanche n'a aucune soufflure.

Supposons que ces métaux en fusion dissolvent de l'oxyde de fer, mais que cette dissolution (bien qu'en contact avec le carbone de l'acier), ait la propriété de ne produire de l'oxyde de carbone qu'à une température déterminée; cette température serait à peu près celle de la fusion de l'acier doux, et par conséquent notablement supérieure à celle de la fonte blanche. On pourrait alors expliquer ce qui se passe dans le rochage de l'acier. En effet, quand on fondra du fer il n'y aura pas production d'oxyde de carbone, et par suite pas de soufflures. Les carbures, au contraire, devront présenter d'autant plus de bulles que leur point de fusion sera plus rapproché de la température à laquelle la réaction se produit entre l'oxyde et le charbon, puisque les gaz auront eu d'autant moins de temps pour s'échapper avant la solidification du métal.

Il n'est pas impossible d'admettre que dans l'acier porté à la température de la fusion du fer, l'oxyde de fer et le charbon puissent coexister l'un près de l'autre sans qu'il y ait réaction. En effet, on admet bien que l'hydrogène et l'oxygène, que l'oxyde de carbone et l'oxygène se trouvent en présence à des températures élevées sans se combiner.

Cette explication est fondée, à la vérité, sur une hypothèse, mais elle a l'avantage de faire comprendre le rochage de l'acier, et de signaler la cause des soufflures.

Fabrication de la fonte exempte de soufre, de phosphore, de cuivre, de zinc et d'arsenic, par M. A. K. KERPELY (1).

La méthode que propose l'auteur est fondée sur l'emploi de chlorures peu coûteux, tels que le sel marin, le sel ammoniac, le chlorure de calcium, les lessives qu'on obtient comme résidus dans l'extraction du cuivre, etc. Ces chlorures étant mis en présence d'oxydes basiques, de fer ou de cuivre, sous l'influence du charbon et d'un courant d'air humide ou même d'air sec, se décomposent par l'action d'une température élevée : le chlore se combine avec les corps susceptibles de former des chlorures volatils et les entraîne sous cette forme. Ainsi, au contact du chlorure d'ammonium, le fer chauffé au blanc formera du chlorure de fer, tandis que de l'hydrogène et de l'ammoniaque seront mis en liberté. Mais en présence du charbon et de l'air atmosphérique, le chlorure de fer se décompose à son tour pour former finalement du carbure de fer.

D'un autre côté, l'affinité du chlore pour la plupart des corps étant beaucoup plus grande que celle de l'oxygène, le chlorure de fer mis en présence de l'un d'eux se décomposera sous l'influence de la chaleur. Avec le sulfure de fer, par exemple, la réaction sera :

$$n(FeCl + FeS + C + CO) = (S^2Cl + SCl) + FeC + O.$$

Le chlore se comporte d'une manière analogue avec le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, et même, en présence du charbon, le chlore paraît être le corps le plus convenable pour séparer complétement le phosphore du fer dans les hauts-fourneaux.

L'auteur recommande ce procédé, surtout lorsqu'il s'agit de travailler des minerais renfermant beaucoup de silice, qui ne conviennent guère pour l'extraction du fer par les méthodes ordinaires (2).

Extraction du cobalt et du nickel, par M. W. WRIGHT.

Dans le traitement par voie humide des pyrites de cuivre qui ont été grillées, il reste une grande quantité de liqueur qui, après la précipitation du cuivre, contient, entre autres corps, beaucoup de cobalt et de nickel. M. W. Wright propose de mélanger cette liqueur avec un lait

(1) *Berg und Hüttenmœnn. Zeitung*, nº 33.

(2) Ce procédé nous paraît fort peu pratique. E. K.

de chaux, ou bien avec les résidus de la fabrication de la soude, ou avec toute autre substance capable d'en précipiter le nickel et le cobalt. Le précipité, recueilli et séché, est mélangé avec 30 à 40 parties de sable, 15 à 20 parties de résidu de la fabrication des alcalis, 15 à 20 parties d'escarbilles et, si on le peut, avec des substances renfermant de l'arsenic. Le tout est fondu dans un four à réverbère, par charges successives, jusqu'à ce qu'il y ait une quantité suffisante de matière métallique fondue sur la sole du four. Le nickel et le cobalt forment alors une sorte de speiss, qu'on fait écouler et qu'on affine à la manière ordinaire.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Procédé pour l'extraction du brome, par M. Louis LEISLER, de Glasgow (1).

Ce procédé, qui permet d'extraire le brome de toutes les substances ou de toutes les dissolutions qui en contiennent même de petites quantités, consiste essentiellement à isoler le brome au moyen du bichromate de potasse et d'un acide, et à recueillir le brome ainsi volatilisé, en le faisant passer sur de la limaille de fer disposée dans un appareil à condensation spécial; le bromure de fer qui se forme est recueilli et traité à son tour, soit pour la préparation du brome libre, soit pour celle des différents bromures.

L'appareil employé par l'inventeur de ce procédé se compose d'une cornue dont la panse est en fer et le dôme en plomb ou en terre; le col, également en plomb, s'engage dans un récipient en terre ayant à peu près la forme d'un flacon de Woulf et présentant à sa partie inférieure une ouverture qui permet de faire écouler le liquide condensé. Le liquide renfermant le brome à extraire étant introduit dans la cornue, on y ajoute une solution saturée de bichromate de potasse, et on chauffe graduellement tout en remuant le mélange; quand la température se rapproche de 60°, on verse dans la cornue de l'acide chlorhydrique étendu de 3 ou 4 fois son volume d'eau; on remue de nouveau, on ajuste l'appareil de condensation, dans lequel on a mis de la limaille ou des tournures de fer, on le lute avec soin, puis on règle le feu de manière à maintenir le contenu de la cornue en une ébullition ména-

(1) *Mechanics' Magazine*, décembre 1865, p. 380.

gée. Le brome qui se dégage avec les vapeurs d'eau se combine avec le fer; le bromure de fer ainsi formé se dissout immédiatement dans l'eau condensée, et la solution vient s'écouler par l'ouverture inférieure de la bonbonne.

Pour la préparation du brome libre, le bromure de fer est introduit dans une cornue avec du bichromate de potasse et un acide, et soumis à une nouvelle distillation. Par l'une des méthodes connues, on peut facilement préparer les divers bromures qu'on se propose d'obtenir.

Nouvelle méthode d'essai des huiles minérales, par MM. J. SALLERON et V. URBAIN (1).

Les auteurs ont cherché un mode d'essai des huiles minérales (schistes, pétroles) qui fût plus rigoureux que la détermination de leur densité et la mesure directe de leur inflammabilité, seuls procédés employés jusqu'ici. Ils proposent de leur substituer la mesure de la tension de vapeur de ces liquides, tension qui est proportionnelle à leur volatilité, et par suite, à leur inflammabilité. Ils font voir combien cette méthode l'emporte en sensibilité sur les précédentes. Ils donnent ensuite la description d'un nouvel appareil pouvant servir à la détermination de ces tensions, et en dernier lieu, une table contenant les forces élastiques de la vapeur d'une même huile prise pour type aux différentes températures comprises entre 0 et 34 degrés, ce qui permet de conclure immédiatement la valeur de l'échantillon sur lequel on a opéré. Ils concluent de leurs recherches que la tension de 64 millimètres exprimée en eau pourrait être adoptée comme limite de celle que devraient posséder les huiles livrées à la consommation.

Préparation du vert de Cassel (manganate de baryte), par M. L. SCHAD.

L'auteur prépare cette couleur en chauffant un mélange intime de l'un des oxydes (hydraté ou anhydre) du manganèse, ou bien du carbonate, de l'azotate, ou d'un autre sel de ce métal, avec de l'azotate de baryte; pour empêcher la masse de fondre et pour obtenir un produit plus homogène, il ajoute préalablement au mélange un corps inactif, tel que du sulfate de baryte, de la terre à porcelaine, etc.

Quand on se sert de l'oxyde de manganèse, il faut prendre 14 parties en poids d'oxyde de manganèse, 80 parties d'azotate de baryte et

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 43 (1865).

6 parties de sulfate de baryte. Lorsqu'on emploie l'azotate de manganèse on prend 24 parties de cet azotate, 46 parties d'azotate de baryte et 30 parties de sulfate.

Le mélange est chauffé dans un four spécial jusqu'à ce que toute la masse ait pris une couleur verte uniforme. On la broie ensuite au moulin, en l'humectant avec de l'eau, jusqu'au degré de finesse convenable.

Pour donner de la stabilité à la couleur du produit, qui est du manganate de baryte, il est essentiel d'y ajouter une petite quantité de gomme ou de dextrine pendant que la matière est encore à l'état humide.

Préparation de filtres en charbon, par M. V. KLETZINSKY (1).

L'auteur recommande les deux mélanges suivants pour fabriquer les filtres en charbon : 1° 60 parties de coke, 20 parties de noir animal, 10 parties de charbon de bois et 10 parties de terre de pipe ; 2° 10 parties de coke, 30 parties de noir animal, 20 parties de charbon de bois et 40 parties d'amiante. Ces ingrédients (à l'exception de l'amiante) sont pulvérisés séparément, tamisés, puis mélangés intimement ; on y ajoute de la mélasse de manière à former une pâte plastique qui doit être soigneusement pétrie et malaxée. On presse cette pâte dans les moules ou dans les formes convenables ; on la dessèche d'abord à une faible chaleur, puis on l'introduit dans un four à moufle où elle est chauffée avec soin et à l'abri de l'air. Après refroidissement, la masse calcinée est plongée dans de l'acide chlorhydrique très-étendu, pour en extraire tous les sels solubles et pour décomposer le sulfure de fer ; on la lave à grande eau, on la dessèche, et finalement on la chauffe encore une fois dans le four à moufle, hors du contact de l'air. On peut façonner facilement la masse un peu informe qu'on obtient ainsi, en la travaillant au tour pour en faire des capsules, des soucoupes, des entonnoirs, etc.

Sur la composition du sparte et son emploi dans la fabrique de papier de Stevenson Macadam (2).

Pendant ces trois dernières années, on a importé en Angleterre une grande quantité de sparte que l'on a fait entrer dans la fabrication

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1866, n° 8, p. 115.
(2) *Chem. New's*, n° 304, p. 151.

du papier depuis l'excessive cherté des chiffons. La composition du sparte est, en moyenne, la suivante :

Eau hygrométrique	9,62
Huile	1,23
Corps albumineux	5,46
Cellulose	56,28
Amidon, gomme, sucre	22,37
Cendres	5,04
	100,00

Pour rendre le sparte propre à la fabrication du papier, on le purifie soigneusement par un lavage mécanique, puis on le traite par une solution de soude caustique. Pour 600 kilogr. de sparte, on emploie 36 à 40 hectolitres d'eau et 75 kilogr. de soude caustique; le tout est chauffé à l'ébullition pendant 6 à 8 heures; après ce temps, les fibres sont retirées et lavées soigneusement, puis traitées comme à l'ordinaire; seulement le blanchissage de la pâte se fait un peu plus difficilement que celui de la pâte à chiffons.

Comme les fibres du sparte sont très-courtes, le papier qu'il fournit ne possède pas la même souplesse et la même force que le papier de chiffons; aussi faut-il mélanger la pâte avec une certaine proportion de pâte ordinaire de chiffons; on obtient alors un bon papier d'impression. La plupart des journaux d'Angleterre sont imprimés maintenant sur un papier fabriqué de cette manière.

Cependant un inconvénient de cette fabrication consiste dans la grande quantité de lessives caustiques que l'on obtient et qu'on ne peut pas facilement laisser écouler dans les rivières; on est obligé de les évaporer ou de les verser dans de grandes fosses creusées dans un sol sablonneux où elles s'infiltrent peu à peu.

FIN DU TOME CINQUIÈME (NOUVELLE SÉRIE).

ERRATA :

Page 13, ligne 17 : ***Au lieu de :*** qui seule me paraît pouvoir — ***Lisez :*** qui seule peut.

Page 13, ligne 23 : ***Au lieu de :*** 0,2(SO^3,HO) — ***Lisez :*** 0,2(SO^3,HO)^{11}.

Page 13, ligne 31 : ***Au lieu de :*** + C^4H^5O — ***Lisez :*** = C^4H^5O.

Page 14, ligne 4 : ***Supprimez :*** ce me semble.

Page 14, ligne 17 : ***Au lieu de :*** 0,2(SO^3,HO)^3 — ***Lisez :*** 0,2(SO^3HO)^{31}.

Page 14, ligne 21 : ***Même correction qu'à la ligne 17.***

Page 144 (au titre) : ***Au lieu de :*** par M. Wohl — ***Lisez :*** par M. Vohl.

Page 161, ligne 7 : ***Au lieu de :*** Ladendorf — ***Lisez :*** Ladenburg.

Page 161, ligne 3 : ***Au lieu de*** . M. Ruysson — ***Lisez :*** M. Ruyssen.

Page 247, ligne 6 (*en remontant la note*) **:** ***Au lieu de :***

$$3\ (KO,S^2O^2) + 3\ SO^2 = 2\ (KO,S^2O^5) + S$$

Lisez :

$$2\ (KO,S^2O^2) + 3\ SO^2 = 2\ (KO,S^3O^5) + S$$

Page 277 (titre du second article) : ***Au lieu de :*** M. Lauderer — ***Lisez :*** M. Landerer.

Page 349, ligne 4 : ***Au lieu de :*** $C^7H^6Cl^2$ — ***Lisez :*** $C^7H^6Cl^2$.

Page 352, ligne 13 : ***Au lieu de :*** cuiller en cuivre fixée à — ***Lisez :*** cuiller en cuivre à.

Page 355, ligne dernière : ***Au lieu de :*** sesquioxyd — ***Lisez :*** sesquioxyde.

Page 379, ligne 4 (en remontant) : ***Au lieu de :*** li est — ***Lisez :*** il est.

Page 381, ligne 8 : ***Au lieu de :*** par Ruite — ***Lisez :*** par suite.

Page 387, ligne 3 : ***Au lieu de :*** sur les iodures — ***Lisez :*** avec les iodures.

Page 387, ligne dernière (en note) : ***Au lieu de :*** M. Rohler — ***Lisez :*** M. Kohler.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME CINQUIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

D

E

F

G

H

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME CINQUIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

A

B

C

H

I

L

M

N

O

P

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

